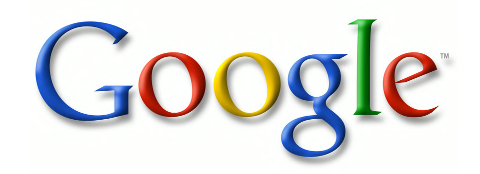

Google

Lehrbuch der anorganischen Chemie

von

A. F. Holleman

Zweite Auflage

Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

gr. 8. 1898. gebunden in Ganzleinen 10 ℳ.

LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Victor Meyer und **Paul Jacobson.**

Zweiter Band.

Cyklische Verbindungen. — Naturstoffe.

Erster Teil. Einkernige isocyklische Verbindungen. Die Gruppe der hydroaromatischen Verbindungen ist in Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von Carl Harries. Lex. 8. 1902. geh. 27 ℳ, geb. in Halbfranz 30 ℳ

Der erste Teil gelangte in 3 Abteilungen zur Ausgabe.

Zweiter Teil. Die mehrkernigen Benzolderivate. *Erste Abteilung.* Die Gruppe der mehrkernigen Benzolderivate ist in Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von Arnold Reissert. Lex. 8. 1901. geh. 7 ℳ 50 ₰.

Die zweite (Schluß-)Abteilung des zweiten Teiles des zweiten Bandes erscheint im Sommer 1903.

Der dritte Teil des zweiten Bandes wird die heterocyklischen Verbindungen und die Naturstoffe unbekannter Konstitution enthalten.

Der erste Band ist vergriffen. Die zweite Auflage wird vorbereitet.

DIE HETEROCYKLISCHEN VERBINDUNGEN DER ORGANISCHEN CHEMIE.

Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis

von

Dr. Edgar Wedekind,

Privatdozent der Chemie an der Universität Tübingen.

gr. 8. 1901. geb. in Ganzleinen 12 ℳ.

Das Werk zeichnet sich durch übersichtliche Einteilung, klare Darstellung der Ableitung der einzelnen Typen von ihren Grundformen und eingehende Schilderung der wichtigeren Synthesen aus.

gr. 8. 1902. gebunden in Ganzleinen 10 *M*.

LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

von

Victor Meyer und **Paul Jacobson.**

Zweiter Band.

Cyklische Verbindungen. — Naturstoffe.

Erster Teil. Einkernige isocyklische Verbindungen. Die Gruppe der hydroaromatischen Verbindungen ist in Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von Carl Harries. Lex. 8. 1902. geh. 27 *M*, geb. in Halbfranz 30 *M*

Der erste Teil gelangte in 3 Abteilungen zur Ausgabe.

Zweiter Teil. Die mehrkernigen Benzolderivate. *Erste Abteilung.* Die Gruppe der mehrkernigen Benzolderivate ist in Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von Arnold Reissert. Lex. 8. 1901. geh. 7 *M* 50 *Pf*.

Die zweite (Schluß-)Abteilung des zweiten Teiles des zweiten Bandes erscheint im Sommer 1903.

Der dritte Teil des zweiten Bandes wird die heterocyklischen Verbindungen und die Naturstoffe unbekannter Konstitution enthalten.

Der erste Band ist vergriffen. Die zweite Auflage wird vorbereitet.

DIE HETEROCYKLISCHEN VERBINDUNGEN DER ORGANISCHEN CHEMIE.

Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis

von

Dr. Edgar Wedekind,

Privatdozent der Chemie an der Universität Tübingen.

gr. 8. 1901. geb. in Ganzleinen 12 *M*.

Das Werk zeichnet sic[redacted]Einteilung, klare Darstellung der Ableitung der [redacted] Grundformen und eingehende Schilderung der [redacted]

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

VON

DR. A. F. HOLLEMAN,
O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GRONINGEN.

AUTORISIERTE DEUTSCHE AUSGABE.

ANORGANISCHER TEIL.

ZWEITE, VERBESSERTE AUFLAGE.



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1903

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

FÜR STUDIERENDE

AN UNIVERSITÄTEN UND TECHNISCHEN HOCHSCHULEN

VON

DR. A. F. HOLLEMAN,

O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GRONINGEN.

UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS

HERAUSGEGEBEN

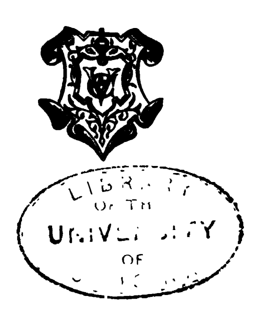
VON

DR. PHIL. WILHELM MANCHOT,

PRIVATDOZENTEN DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.

ZWEITE, VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN UND ZWEI TAFELN.



LEIPZIG

VERLAG VON VEIT & COMP.

1903



Die Einführung dieser deutschen Originalausgabe nach Holland ist untersagt.

111585

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort zur ersten Auflage.

An Lehrbüchern der anorganischen Chemie ist zwar kein Mangel, doch ist nicht zu verkennen, daß die meisten der zur Zeit verbreitetsten Werke unter ganz anderen Voraussetzungen über die an ein solches Lehrbuch zu stellenden Ansprüche ins Leben traten, als heutzutage dafür maßgebend sind.

Die gegenwärtige Entwicklung der anorganischen Chemie steht in engstem Zusammenhange mit den Fortschritten auf theoretischem Gebiete. Soll demnach ein Lehrbuch der anorganischen Chemie dem Studierenden nicht nur die positive Kenntnis der Eigenschaften anorganischer Stoffe vermitteln, sondern auch einen Überblick verschaffen über den Stand der anorganischen Chemie überhaupt, über die Fragen, welche zur Zeit im Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses auf anorganischem Gebiete stehen, so muß die Erörterung theoretischer Fragen — auch moderner Art — sich eng an die Beschreibung der Stoffe anschließen, mit ihr zu einem Ganzen verwoben sein, sie darf aber nicht in einigen eingeschobenen Absätzen abgehandelt werden.

Denn es herrscht wohl kein Zweifel darüber, daß ein allgemeiner Überblick über die Resultate und die Forschungsmethoden der physikalischen Chemie für das Studium der Chemie überhaupt von hohem Nutzen und Interesse ist. Die anorganische Chemie von A. F. Holleman, deren deutsche Ausgabe von der Verlagshandlung[1] angeregt wurde, dürfte daher einem Bedürfnis entgegenkommen, indem sie die Übermittlung dieser Kenntnisse von vornherein mit dem Studium der Chemie zu verbinden sucht.

Daß andererseits für ein elementares Lehrbuch der Chemie der rein chemische Teil, die genaue Beschreibung der Stoffe, ihrer

[1] Ich benutze diese Gelegenheit, um nachzutragen, daß die deutsche Ausgabe der „organischen Chemie" auf Anregung des Herrn Professor L. Claisen veranstaltet wurde.

A. F. H.

chemischen Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens, die Ableitung der Grundanschauungen, die Darstellung der Gesetze, nach denen sich die Elemente verbinden, die Hauptsache bleiben muß, ist selbstverständlich. Im übrigen sei auf die von Herrn Professor HOLLEMAN in dem Vorwort zu seiner organischen Chemie entwickelten Gesichtspunkte verwiesen.

In der vorliegenden Gestalt stellt diese deutsche Ausgabe keine wortgetreue Übersetzung, sondern eine freie Bearbeitung des holländischen Originals dar, von welchem sie namentlich durch manche Zusätze sowohl seitens des Herrn HOLLEMAN als des Unterzeichneten nicht unwesentlich abweicht.

Göttingen, im Mai 1900.

W. Manchot.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Ohne den Charakter des Buches umzugestalten, wurden mehrere Änderungen vorgenommen. Gekürzt wurden das Kapitel Thermochemie und die Beschreibung technischer Prozesse. Dagegen wurden die Prinzipien der Schwefelsäurefabrikation nach der Kontaktmethode und eine Übersicht der radioaktiven Elemente sowie verschiedene Figuren neu aufgenommen. Auch die Tafeln I (Atomvolumkurve von L. MEYER) und II (Spektren) sind neu hergestellt. An manchen Stellen konnte die Darstellung präziser gefaßt werden, wobei ich nicht unterlassen will mit Dankbarkeit zu erwähnen, daß einige meiner deutschen Herren Kollegen durch nützliche Bemerkungen mir ihr Interesse an dem Buche zeigten.

Citate wie „Org. Ch. *70*" beziehen sich auf die Paragraphen meines Lehrbuches der organischen Chemie.

Groningen (Niederlande), April 1903.

A. F. Holleman.



Inhalt.

Die fetten Ziffern bezeichnen Paragraphen. Seite

Tafel I.

Graphische Darstellung des periodischen Systems der Elemente.

Tafel II.

Spektraltafel.



Einleitung.

1. Die Chemie ist ein Zweig der Naturwissenschaften, d. h. der Wissenschaften, die sich mit dem Studium der Dinge auf der Erde und im Weltall beschäftigen. Zur Kenntnis dieser Dinge kommen wir durch Wahrnehmung mittels unserer Sinnesorgane; auf anderem Wege ist dies nicht möglich. Hierbei ist wohl zu beachten, daß wir demgemäß die Dinge selbst nicht kennen, sondern nur den Eindruck, den sie auf unsere Sinnesorgane machen. Wenn wir einen Gegenstand sehen, nehmen wir tatsächlich nur die Wirkung auf unsere Netzhaut wahr; befühlen wir ihn, so ist es wieder nicht der Gegenstand selbst, sondern ein Reiz der Gefühlsnerven unserer Finger, der zu unserem Bewußtsein kommt. Die Frage ist deshalb gerechtfertigt, ob die zu unserer Wahrnehmung kommenden Gegenstände auch wirklich so sind, wie wir sie gewahr werden, ja sogar ob sie wohl außerhalb unserer Person überhaupt vorhanden sind. Die Naturwissenschaften lassen sich auf diese Frage nicht ein — ihre Beantwortung ist Aufgabe der spekulativen Philosophie — sie beschäftigen sich also, wenn man sich genau ausdrücken will, nicht mit den Gegenständen selbst, sondern mit dem Studium der Sinneseindrücke, die wir empfangen. Die Sinneseindrücke treten für uns an die Stelle der Gegenstände, die wir für sich selbst nicht kennen. Wir betrachten sie als die Gegenstände selbst.

2. Was hat man nun unter der naturwissenschaftlichen Erforschung der Gegenstände zu verstehen? Zunächst ihre möglichst genaue *Beschreibung*. Durch diese ergibt sich, daß viele Gegenstände eine kleine oder größere Übereinstimmung untereinander zeigen, wodurch eine Klassifikation, d. h. eine Zusammenfassung von Gleichartigem in eine Gruppe und eine Trennung der einzelnen Gruppen voneinander, ermöglicht wird. Auf dem Wege der Beschreibung gelangt man so zu einer Einteilung der Naturwissenschaften in Zoologie, Botanik, Mineralogie, Astronomie.

3. Zweitens umfaßt die naturwissenschaftliche Forschung die Untersuchung des Verhältnisses, in welchem die Gegenstände zueinander stehen, mit anderen Worten, das Studium der *Erscheinungen*. Die Himmelskörper verschieben sich gegeneinander; Wasser wird beim Abkühlen zu Eis; erhitztes Holz verbrennt. Die Aufgabe der Naturwissenschaften ist, solche Erscheinungen genau zu beobachten und

zu beschreiben: also zu erforschen, auf welche Weise die Himmelskörper ihre Stellung zueinander verändern, welche Umstände auf das Gefrieren des Wassers von Einfluß sind, was aus dem verbrennenden Holze wird, unter welchen Bedingungen die Verbrennung erfolgen kann u. s. w.

Die Beschreibung der Erscheinungen führt zu einer anderen Einteilung der Naturwissenschaften als die Beschreibung der Gegenstände, nämlich zu der folgenden: Physik, Chemie und Biologie d. h. die Lehre von den Lebensvorgängen, im einzelnen: Physiologie, Pathologie, Therapie,

4. Die Naturerscheinungen erweisen sich als unveränderlich. Die Bewegung der Planeten findet noch jetzt in derselben Weise statt, wie zu den Zeiten der Ptolemäer; wenn Wasser zu Eis wird, hat man stets dieselbe Volumvermehrung wahrgenommen; die Kristallform des Kochsalzes ist, wo und wann auch beobachtet, zu allen Zeiten dieselbe; bei der Verbrennung des Holzes werden stets dieselben Produkte erhalten; die mikroskopische Struktur der Blätter einer und derselben Pflanze ist immer gleich befunden worden; dieser Erfahrung gibt man Ausdruck, indem man von der *Konstanz der Naturerscheinungen* spricht. Von ihr ist jedermann überzeugt, und stillschweigend wird sie als Basis jeder naturwissenschaftlichen Untersuchung angenommen. Wenn man z. B. an einem bestimmten Sodakristall die Winkel gemessen hat, welche die Flächen miteinander bilden, hält man es für sicher, daß an allen Sodakristallen, wo und wann auch immer sie untersucht werden mögen, dieselben Winkel vorhanden sein müssen. Hat man einmal bestimmt, daß reiner Alkohol bei 78° siedet, so wird ohne weiteres angenommen, daß dies bei allem Alkohol, wie er auch gewonnen, und wo und wann er untersucht werde, der Fall sein müsse.

5. Indem sich der menschliche Geist der naturwissenschaftlichen Forschung zuwendet, gibt er sich nicht zufrieden mit der genauen Beschreibung der Gegenstände und der Erscheinungen; er wünscht für die letzteren auch eine *Erklärung* zu finden; dieses Bestreben, die Vorgänge zu erklären, bildet einen der wichtigsten Teile der Naturwissenschaft. Wenn man z. B. beobachtet hat, daß ein Lichtstrahl, der durch ein Stück isländischen Kalkspats hindurchgeht, in zwei andere mit verschiedenen Eigenschaften gespalten wird, sucht man sich Rechenschaft zu geben, warum dies geschieht. Wenn Kupfer an der Luft erhitzt wird, geht es in ein schwarzes Pulver über; wieder erhebt sich die Frage, warum dies der Fall ist. Beim Suchen nach einer Erklärung der Erscheinungen trachtet man also tiefer in das Wesen des Vorganges einzudringen, als dies durch die direkte Beobachtung geschehen kann. Während die Vorgänge

selber, die wir zu erklären wünschen, zufolge unserer Erfahrung unveränderlich sind, soll ihre Erklärung, entsprechend dem Fortschritt unserer Kenntnisse, abgeändert werden können. Daß Kupfer beim Erhitzen an der Luft in ein schwarzes Pulver verwandelt wird, wurde früher durch die Annahme erklärt, daß von dem Metall etwas verschwinde; später, bei vollständigerer Kenntnis dieser Erscheinung dadurch, daß das Kupfer einen Bestandteil der Luft aufnehme.

Die naturwissenschaftliche Untersuchung nimmt nun im allgemeinen folgenden Verlauf: Eine Erscheinung wird beobachtet und so sorgfältig wie möglich studiert. Danach sucht man eine Erklärung für sie zu geben. Man stellt eine *Hypothese* auf. Aus dieser kann man Schlußfolgerungen ziehen, darunter solche, die durch das Experiment kontrolliert werden können. Führt der Versuch in der Tat zu dem erwarteten Resultat, so gewinnt die Hypothese an Wahrscheinlichkeit. Ergibt sich ferner, daß sie eine ganze Reihe von Erscheinungen zu erklären und miteinander in Verbindung zu bringen vermag, so wird sie zur *Theorie*.

Die naturwissenschaftliche Forschung hat im neunzehnten Jahrhundert einen gewaltigen Aufschwung genommen; für zahlreiche Erscheinungen sind Erklärungen gegeben worden, die einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen. Doch läßt sich nicht leugnen, daß die Theorie bisher nur wenig in das eigentliche Wesen der Dinge eingedrungen ist; man stößt sehr bald auf Fragen, bei denen wir selbst die Möglichkeit einer Beantwortung zur Zeit nicht einsehen. Welcher chemische Vorgang stattfindet, wenn man Kupfer an der Luft erhitzt — um bei diesem Beispiel zu bleiben — weiß man genau. Jedoch auf die weitere Frage, warum derselbe gerade so und nicht anders verläuft, oder warum das entstandene Pulver schwarz ist, muß man die Antwort so ziemlich schuldig bleiben.

6. Physikalische und chemische Vorgänge. Wir sagten oben (3), daß die Beschreibung der Erscheinungen zu einer Einteilung der Naturwissenschaften in Physik, Chemie und die Lehre von den Lebensvorgängen (Biologie) führt. Die letztere kann ganz außer Betracht bleiben, wenn man das Gebiet der Chemie abgrenzen will; dagegen ist es zweckmäßig, ihren Bereich mit dem der Physik zu vergleichen. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Physik sich mit den zeitlichen, die Chemie dagegen mit den bleibenden Veränderungen der Materie befaßt. Unter *Materie* oder *Stoff* versteht man die unserer Beobachtung zugänglichen Gegenstände, wobei man von ihrer Form absieht. Eisen, Marmor, Seide, Sand, Glas sind Stoffe, unabhängig von ihrer äußeren Gestalt.

Ein paar Beispiele mögen diesen Begriff der zeitlichen und der dauernden Änderungen erläutern.

Ein Platindraht wird in eine farblose Gasflamme gehalten; er wird glühend; zieht man ihn aus der Flamme, so kühlt er sich ab und es ist keinerlei Veränderung an ihm zu bemerken. Dies ist ein physikalischer Vorgang; die Veränderung — das Glühen — ist von zeitlicher Art gewesen. Sobald die Ursache derselben aufhört, kehrt der Draht in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Man halte nun einen Magnesiumdraht in die Flamme; er verbrennt unter Ausstrahlung eines glänzenden Lichtes und verwandelt sich in ein weißes Pulver, welches von dem Stoff Magnesium vollständig verschieden ist. Hier ist eine bleibende Veränderung der Materie eingetreten; man hat es also mit einem chemischen Vorgang zu tun.

Man nehme ferner zwei weiße kristallisierte Stoffe, Naphtalin und Rohrzucker, und erhitze jeden für sich in einer Retorte mit Vorlage. Das Naphtalin schmilzt zunächst; bei weiterem Erhitzen beginnt es zu sieden, destilliert über und kondensiert sich in der Vorlage. Das destillierte Naphtalin gleicht vollkommen dem nicht destillierten. Der Stoff hat also durch das Erhitzen physikalische Veränderungen — Schmelzen, Übergehen in Dampfform und wieder Festwerden — erfahren. Anders der Rohrzucker. Auch hier tritt anfänglich ein Schmelzen ein, doch wird zugleich Braunfärbung wahrgenommen. Bei weiterem Erhitzen wird die Masse noch dunkler; es destilliert eine braungefärbte Flüssigkeit über, ein eigenartiger Geruch ist wahrzunehmen und zum Schlusse bleibt in der Retorte eine stark aufgeblähte, verkohlte Masse zurück. Der Rohrzucker erleidet beim Erhitzen eine bleibende Veränderung; wir haben es mit einem chemischen Vorgang zu tun.

Als drittes Beispiel endlich diene das Verhalten eines Metalldrahtes einerseits, und das von angesäuertem Wasser andererseits, wenn durch beide ein elektrischer Strom geht. Der Draht bekommt andere Eigenschaften, solange der Strom dauert; hört letzterer auf, so ist sein Zustand der gleiche wie vorher; dies ist also ein physikalischer Vorgang. In dem angesäuerten Wasser verursacht der Strom dagegen eine Gasentwicklung und das aus dem Wasser stammende Gas hat ganz andere Eigenschaften als das Wasser selbst; es ist eine bleibende Veränderung des Stoffes eingetreten, ein chemischer Vorgang hat stattgefunden.

Eine scharfe Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen ist jedoch — wie sich später zeigen wird — keineswegs überall durchführbar.

Chemische Operationen.

7. Um Wiederholungen zu vermeiden, scheint es uns zweckmäßig, einige der gebräuchlichsten chemischen Operationen hier kurz vorweg zu beschreiben.

Lösen. Wenn man Zucker, Salz, Salpeter u. a. mit Wasser zusammenbringt, sieht man, daß diese Stoffe verschwinden, während das Wasser ihren Geschmack u. s. w. annimmt; sie sind in dem Wasser gelöst. Das Lösungsvermögen hat eine bestimmte Grenze. Denn wenn man die Temperatur konstant hält und immer mehr Salpeter z. B. hinzugibt, erreicht man einen Punkt, wo vom Wasser nichts mehr aufgenommen wird. Die Lösung ist dann *gesättigt.* Die Löslichkeit der festen Stoffe nimmt meistens mit der Temperatur zu; sie ist übrigens für verschiedene Körper sehr verschieden und kann zwischen sehr weiten Grenzen schwanken, von Löslichkeit in jedem Verhältnis bis zu unmerklicher Löslichkeit. So wird Rohrzucker in großen Mengen durch Wasser gelöst, während Sand darin nahezu unlöslich ist. Flüssigkeiten können sich entweder in jedem Verhältnis miteinander mischen (Wasser und Alkohol), oder sie besitzen eine begrenzte gegenseitige Löslichkeit. Wenn Wasser z. B. mit einer genügenden Menge Äther durchgeschüttelt wird, bilden sich beim Stehen zwei Flüssigkeitsschichten; die obere ist Äther, der etwas Wasser, die untere Wasser, das etwas Äther gelöst hat. Auch die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten erhöht sich meistens bei einer Steigerung der Temperatur. Bei Gasen dagegen nimmt die Löslichkeit dadurch ab.



Fig. 1. Filtrieren.

Die verschiedene Löslichkeit der Stoffe kann manchmal dazu dienen, sie zu trennen. Gesetzt, man wollte aus einem Gemenge von Kochsalz und Sand beide Bestandteile für sich gewinnen. Man könnte dann Wasser hinzugeben, welches nur das Kochsalz auflöst. Diese Lösung muß nun von dem Sand getrennt werden. Dies geschieht durch

Filtrieren. Ein Trichter *b* (Fig. 1) wird zu diesem Zweck innen mit ungeleimtem Papier (Filtrierpapier) ausgekleidet; dieser Einsatz (das „Filter“ in der Form *a*) hält den festen Stoff (hier den

Sand) zurück und läßt die Lösung durch. Weniger vollständig erreicht man diese Trennung durch

Dekantieren oder Abgießen, weil hierbei meistens ein wenig von dem festen Stoff mitgeführt wird. Es liegt auf der Hand, daß weder auf die eine noch auf die andere Weise eine vollkommene Trennung erzielt wird. Diese gelingt erst durch

Auswaschen. Hierbei wird reines Wasser auf den Sand gegossen, bis die ablaufende Flüssigkeit (das *Filtrat*) gar kein Salz mehr enthält. Es ist nun noch nötig, das Kochsalz wieder in festem Zustand zu gewinnen. Dies geschieht durch

Kristallisation. Zu diesem Zweck wird das Filtrat erwärmt, um es durch Verdampfen des Wassers zu konzentrieren (es wird *eingedampft*). Wenn die Lösung gesättigt ist und das Eindampfen noch fortgesetzt wird, beginnt das Salz sich in Kristallen abzuscheiden. Viele Stoffe, z. B. der Salpeter, sind in der Wärme viel löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur; bereitet man also eine in der Wärme gesättigte Lösung, so muß beim Erkalten der Salpeter auskristallisieren.



Fig. 2. Destillieren.

Destillation. (Fig. 2.) Diese Operation kommt oft bei Flüssigkeiten zur Anwendung. Man bringt die Flüssigkeit in einem Kolben oder einer Retorte zum Sieden und verdichtet die entweichenden Dämpfe mittels eines *Kühlers.* Letzterer besteht aus einem nicht zu engen Rohr, welches von einem weiten Mantel umgeben ist, durch welchen Wasser strömt und das innere Rohr kalt hält. Die im Kühler kondensierte Flüssigkeit wird in der *Vorlage* aufgefangen.

Es ist klar, daß man durch Destillation flüchtige Stoffe von nicht flüchtigen trennen kann, z. B. Wasser und Kochsalz, da ersteres überdestilliert und letzteres in dem Destillierkolben zurückbleibt. Aber auch Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit können so

getrennt werden, z. B. Alkohol und Wasser. Bei Beginn der Destillation geht hauptsächlich der flüchtigere Bestandteil (Alkohol) über, gegen Ende der weniger flüchtige (Wasser). Fängt man die Destillate gesondert auf, so erreicht man eine angenäherte Trennung; wiederholt man diese *fraktionierte* Destillation einigemale, so erzielt man in vielen Fällen eine so gut wie vollständige Trennung („Org. Ch.“ *21*).

Sublimation. Einige feste Stoffe, z. B. der Kampfer, haben die Eigenschaft, beim Erhitzen in Dampfform überzugehen, ohne (bei gewöhnlichem Druck) zu schmelzen. Kühlt man diese Dämpfe durch eine kalte Fläche ab, so setzt sich die Substanz in festem, kristallisiertem Zustande daran ab. Es liegt auf der Hand, daß man auch hierin ein Mittel zur Trennung verschiedener Stoffe besitzt.

Die Elemente.

8. Wenn man einen Stoff (**6**) verschiedenen Einwirkungen aussetzt, z. B. der Hitze, der Elektrizität, dem Licht, oder ihn mit anderen in Berührung bringt, gelingt es in sehr vielen Fällen, ihn in zwei oder mehrere ungleiche Bestandteile zu spalten. Nehmen wir z. B. das Schießpulver, übergießen es mit Wasser, rühren gut um und erwärmen gelinde. Wird nach einiger Zeit filtriert, so zeigt sich, daß das Ungelöste, was auf dem Filter bleibt, kein Schießpulver mehr ist; man dampft nun das Filtrat ein und erhält als Rückstand einen weißen kristallisierten Stoff, Salpeter. Das Ungelöste wird getrocknet und dann mit einem anderen Lösungsmittel, mit Schwefelkohlenstoff, geschüttelt. Nach einiger Zeit wird aufs neue filtriert; auf dem Filter bleibt eine schwarze Masse, die aus Holzkohlenpulver besteht. Der abfiltrierte Schwefelkohlenstoff hinterläßt beim Verdampfen gelbe Kristalle von Schwefel. Man sieht also, daß das Schießpulver durch nacheinander folgende Behandlung mit Wasser und Schwefelkohlenstoff in drei Stoffe zerlegt wird, nämlich in Kohlenstoff, Schwefel und Salpeter. Die ersteren beiden sind, mögen wir sie auch mit allen uns zur Verfügung stehenden Mitteln behandeln, nicht mehr in verschiedene Teile spaltbar; der Salpeter dagegen wohl. Wird der Salpeter nämlich stark erhitzt, so entwickelt er ein Gas, in welchem sich ein glimmender Holzspan sofort entzündet; nach Beendigung der Gasentwicklung bleibt ein Stoff zurück, der mit Schwefelsäure übergossen rote Dämpfe ausstößt, was der Salpeter selbst nicht tut. Salpeter ist also durch Erhitzen noch weiter zerlegbar.

Unterwirft man die verschiedenartigsten Stoffe einer fortgesetzten

Behandlung mit den verschiedenartigsten Einwirkungsmitteln, so stößt man schließlich auf Stoffe, die mit unseren gegenwärtigen Hifsmitteln nicht weiter zerlegbar sind. Solche Stoffe heißen *Elemente.* Obwohl die Anzahl der Stoffe (im Sinne von 6) als unendlich groß zu betrachten ist, hat doch die Erfahrung gelehrt, daß die Zahl der Elemente klein ist. Sie beträgt nur etwa siebzig.

Bei Erweiterung unserer Hilfsmittel kann es sich sehr wohl herausstellen, daß die Stoffe, welche die gegenwärtige Chemie als Elemente betrachtet, diesen Namen nicht verdienen. Wenn wir also jetzt von „Elementen“ reden, so ist dies ein relativer Begriff, der bestimmt ist durch das Maß unserer Kenntnisse und der zu unserer Verfügung stehenden Hilfsmittel.

Die Anzahl der Elemente läßt sich nicht genau angeben; einerseits deshalb, weil uns nicht alle Stoffe, die es geben mag, zugänglich [1] sind, anderseits, weil es von einigen Stoffen, die zur Zeit als Elemente angesehen werden, zweifelhaft ist, ob sie nicht schon mit unseren gegenwärtigen Hilfsmitteln in andere spaltbar sind. In der Geschichte der Chemie gibt es verschiedene Beispiele dafür, daß Stoffe, die anfänglich für Elemente gehalten wurden, später doch zerlegt werden konnten.

Hier folgt eine alphabetische Liste der zur Zeit bekannten Elemente:

Aluminium	Germanium	Nickel	Strontium
Antimon	Gold	Niobium	Tantal
Argon	Helium	Osmium	Tellur
Arsen	Indium	Palladium	Thallium
Baryum	Jod	Phosphor	Thorium
Beryllium	Iridium	Platin	Titan
Blei	Kalium	Praseodym	Uran
Bor	Kobalt	Quecksilber	Vanadin
Brom	Kohlenstoff	Rhodium	Wasserstoff
Cadmium	Krypton	Rubidium	Wismut
Cäsium	Kupfer	Ruthenium	Wolfram
Calcium	Lanthan	Samarium	Xenon
Cerium	Lithium	Sauerstoff	Ytterbium
Chlor	Magnesium	Scandium	Yttrium
Chrom	Mangan	Schwefel	Zink
Eisen	Molybdän	Selen	Zinn
Erbium	Natrium	Silber	Zirkonium.
Fluor	Neodym	Silicium	
Gallium	Neon	Stickstoff	

Wie aus dieser Liste hervorgeht, zählen die *Metalle* zu den Elementen. Neben ihnen trifft man eine Anzahl anderer Stoffe, wie

[1] Vom Innern der Erde ist nur ein sehr kleiner Teil bekannt. Denkt man sich die Erde zu den Abmessungen einer Apfelsine verkleinert, so würden die tiefsten Schachte und Bohrlöcher noch nicht die die Außenseite der Schale bildende dünne gelbe Schicht durchdringen.

Sauerstoff, Schwefel, Phosphor u. a., die man unter dem Namen *Nichtmetalle* oder *Metalloide* zusammenfaßt. Zu letzteren gehören verschiedene sehr wichtige Stoffe, so z. B. der Sauerstoff, der sich mit fast allen Elementen verbindet, und dessen Verbindungen ebenfalls von der größten Bedeutung sind; der Kohlenstoff, welcher in allen organisierten Stoffen anwesend ist und daher ein Bestandteil jedes Pflanzen- und Tierkörpers ist; der Schwefel, welcher mit blauer Flamme brennt und dabei einen stechenden Geruch verbreitet; das Chlor, ein gelbgrünes Gas von höchst unangenehmem Geruch.

Die Elemente kommen in dem uns erschlossenen Teile der Erde in sehr ungleichen Mengen vor. Der Sauerstoff, welcher sowohl in der Luft wie im Wasser als auch in der festen Erdkruste vorkommt, ist das überwiegende: er macht ungefähr 50 % des uns bekannten Teiles der Erde aus. Die Elemente Silicium, Aluminium, Eisen, Calcium, Kohlenstoff, Magnesium, Natrium, Kalium und Wasserstoff bilden zusammen mit dem Sauerstoff 99 % der Erdkruste. Für alle übrigen Elemente zusammen bleibt also nur ein Prozent übrig; einige von diesen letzteren sind zwar sehr verbreitet, z. B. Lithium und Cäsium, kommen aber nur in äußerst geringen Mengen vor. Andere, z. B. Tantal und Niob, finden sich nur in relativ kleiner Menge und nur ganz vereinzelt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Quantitäten einiger wichtiger Elemente, welche in dem uns zugänglichen Teile der Erde vorkommen:

Es enthalten:	Erdrinde %	Ozean %	Atmosphäre %	Gesamter Erdkörper %
Sauerstoff	47·29	85·79	23·00	49·98
Silicium	27·21	—	—	25·30
Aluminium	7·81	—	—	7·26
Eisen	5·46	—	—	5·08
Calcium	3·77	0·05	—	3·51
Magnesium	2·68	0·14	—	2·50
Natrium	2·36	1·14	—	2·28
Kalium	2·40	0·04	—	2·23
Wasserstoff	0·21	10·67	—	0·94
Titan	0·33	—	—	0·30
Kohlenstoff	0·22	0·002	—	0·21
Chlor	0·01	2·07 }	—	0·15
Brom	—	0·008 }		
Phosphor	0·10	—	—	0·09
Mangan	0·08	—	—	0·07
Schwefel	0·03	0·09	—	0·04
Baryum	0·03	—	—	0·03
Stickstoff	—	—	77·00	0·02
Chrom	0·01	—	—	0·01
	100·00	100·00	100·00	100·00

Mit Hilfe der Spektralanalyse (263—267) hat man sich überzeugen können, daß auf den Himmelskörpern zum Teil dieselben Elemente vorkommen wie auf unserer Erde, aber auch noch andere.

Sauerstoff.

9. Der Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ein farb- und geruchloses Gas, dessen hervorstechendste Eigenschaft die ist, daß glühende oder glimmende Stoffe sich darin unter starker Licht- und Wärmeentwicklung entzünden. Ein glimmender Holzspan z. B. beginnt beim Hineinbringen lebhaft zu brennen. Dies Verhalten wird gewöhnlich zur Erkennung, als *Reaktion* auf Sauerstoff, benutzt.

Man kann dieses Gas auf verschiedene Weise erhalten. So sind viele Stoffe bekannt, die beim Erhitzen für sich Sauerstoff entwickeln.

1) Man bringe *Quecksilberoxyd* in eine Retorte (Fig. 3) und erhitze es stark; durch das Ableitungsrohr, welches unter dem mit Wasser gefüllten Cylinder mündet, entweicht dann Sauerstoff und die Wände der Retorte bedecken sich mit Tröpfchen von Quecksilber.

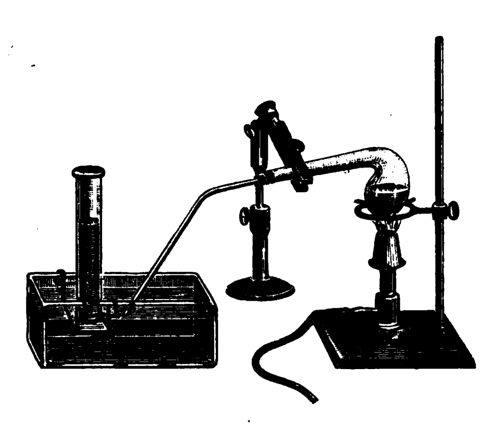


Fig. 3. Darstellung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kali.

2) Derselbe Apparat kann auch dazu dienen, um Sauerstoff aus *chlorsaurem Kali* (Kaliumchlorat) zu bereiten, ferner aus *Salpeter, übermangansaurem Kali* (Kaliumpermanganat) und aus noch vielen anderen Stoffen. Die Darstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von chlorsaurem Kali ist eine im Laboratorium sehr gebräuchliche Methode.

Einige Stoffe geben Sauerstoff ab, wenn sie zusammen mit anderen erhitzt werden. Dies ist z. B. der Fall:

3) beim Erhitzen von Kaliumbichromat oder Braunstein mit Schwefelsäure, oder

4) wenn Zinkoxyd im Chlorstrom erhitzt wird.

Die atmosphärische Luft besteht hauptsächlich aus Sauerstoff und Stickstoff. Die folgende Methode, um diese Gase zu trennen,

wurde im Jahre 1774 von LAVOISIER angewendet. Letzterer brachte Quecksilber in eine Retorte *A* (Fig. 4) mit langem, zweimal umgebogenem Hals, welcher unter einer mit Luft gefüllten Glocke *PQ* mündete. Letztere war durch Quecksilber abgesperrt, welches sich in einem Gefäß *RS* befand. Die Retorte *A* wurde nun während mehrerer Tage erhitzt und zwar so, daß das Quecksilber beinahe kochte. Hierbei verschwand ein Teil der Luft in *PQ* und das zurückgebliebene Gas zeigte andere Eigenschaften als die Luft; es war Stickstoff. Zugleich war das Quecksilber zum Teil in ein rotes Pulver, Quecksilberoxyd, verwandelt worden. Letzteres lieferte nun bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff.

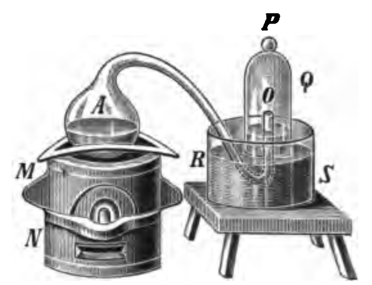


Fig. 4. Absorption des Sauerstoffes durch Quecksilber.

Die physikalischen Eigenschaften des Sauerstoffes sind außer den bereits genannten die folgenden: Sein spez. Gewicht, die Dichte der Luft = 1 gesetzt, ist 1·10535; bezogen auf Wasserstoff als Einheit 15·88. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck 1·4296 g. Der Sauerstoff kann verflüssigt werden; seine kritische Temperatur ist — 118°, sein kritischer Druck beträgt 50 Atmosphären. Der flüssige Sauerstoff hat das spez. Gewicht 1·124 (bezogen auf Wasser) und den Siedepunkt — 182·95° bei 745·0 mm Druck. Er hat blaue Farbe. Es ist geglückt, den flüssigen Sauerstoff in Mengen von mehreren Litern zu gewinnen; er läßt sich sogar unter gewöhnlichem Druck aufbewahren, wenn man hierzu ein sogen. Vakuumgefäß (Fig. 5) verwendet. Letzteres ist ein Gefäß, welches umgeben ist von einem angeschmolzenen Mantel, der sehr weitgehend luftleer gepumpt ist. 100 l Wasser lösen bei 0° 4·89 l Sauerstoff; auch in Alkohol ist dies Gas ein wenig löslich und in geschmolzenem Silber. Beim Erstarren des letzteren entweicht der darin gelöste Sauerstoff — ungefähr das zehnfache Volumen des Metalles — plötzlich, wodurch an der Oberfläche des Metalles eigenartige Erhebungen entstehen („Spratzen“ des Silbers).


Fig. 5. Vakuumgefäß.

Wir bemerkten oben (7), daß die Löslichkeit der Gase mit steigender Temperatur abnimmt. Eine sehr wichtige Beziehung besteht zwischen der Löslichkeit eines Gases und seinem Druck. Die

Löslichkeit eines Gases ist seinem Druck proportional. Dies ist das HENRYsche Gesetz. Wenn also der Druck auf das a-fache gebracht wird, erhöht sich die Löslichkeit des Gases ebenfalls um das a-fache. Da die Gasmenge, welche in einem bestimmten Volumen enthalten ist, ebenfalls dem Drucke proportional ist, so kann das HENRYsche Gesetz auch so formuliert werden: Das Volumen, welches von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöst wird, ist unabhängig vom Druck. Dieses Gesetz gilt sehr streng, wenn die Löslichkeit des Gases klein ist; wenn dieselbe dagegen groß ist, beträgt sie z. B. 100 Volumina auf 1 Volumen Flüssigkeit, so sind die Abweichungen beträchtlich.

10. Unter den *chemischen Eigenschaften* des Sauerstoffes ist die lebhafte Verbrennung, welche er bewirkt, die hervorstechendste. Hierfür einige Beispiele:

Holzkohle glüht an der Luft nur mäßig ohne viel Lichtentwicklung. In Sauerstoff gebracht, verbrennt sie dagegen mit heller Glut. Schwefel, der in Luft nur mit schwacher Flamme brennt, verbrennt in Sauerstoff mit intensivem blauem, Phosphor mit blendend weißem Licht. — Wenn man eine stählerne Uhrfeder an einem Ende glühend macht und dann in Sauerstoff bringt, so verbrennt sie unter lebhaftem Funkensprühen. Zink verbrennt darin ebenfalls mit blendender Lichterscheinung. In allen diesen und analogen Fällen ist nach der Verbrennung sowohl der Sauerstoff als das zur Verbrennung gelangte Material verschwunden, während andere Stoffe entstanden sind; wir haben also hier mit einer bleibenden Veränderung der Materie, mit einem chemischen Vorgang zu tun. Bei der Verbrennung von Holzkohle findet man als Produkt ein Gas, das Kalkwasser trübt und die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag; es heißt Kohlensäuregas. Der Schwefel liefert ebenfalls ein Gas: dies ist von stechendem Geruch und wird Schwefligsäuregas genannt. Der Phosphor gibt ein weißes, flockiges Pulver, Phosphorpentoxyd. Aus Eisen endlich entsteht durch die Verbrennung ein schwarzes zusammengesintertes Pulver, der Hammerschlag, so genannt, weil es beim Schmieden des Eisens als Funken wegspritzt.

Es ist nun die Frage zu beantworten, was dabei eigentlich vorgeht. Zuerst hat sich ergeben, daß das Gewicht des Verbrennungsproduktes größer ist, als das des verbrannten Stoffes.

Daß bei der Verbrennung das Gewicht des Stoffes zunimmt, kann in vielen Fällen leicht dargetan werden. Man hängt z. B. einen Hufeisenmagnet, der in Eisenfeilspäne getaucht ist, an die Unterseite einen Wagschale und legt auf die andere Schale der Wage soviel Gewichte auf, daß Gleichgewicht besteht. Man verbrennt nun das Eisenpulver, indem man es einige Male

mit einer farblosen Flamme bestreicht. Beim Abkühlen senkt sich die Wagschale, welche den Magneten trägt. Auf ähnliche Weise kann die Gewichtszunahme bei der Verbrennung von Kupfer demonstriert werden. — Um die Gewichtszunahme für einen Fall zu beweisen, wo nur gasförmige Produkte entstehen, kann man eine Kerze verbrennen und die Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasserdampf, auffangen. Zu diesem Zweck läßt man sie über ungelöschten Kalk streichen, welcher beide bindet.

Die nähere Untersuchung hat gelehrt, daß die Gewichtszunahme dadurch verursacht wird, daß alle Verbrennungsprodukte außer dem verbrannten Stoff auch Sauerstoff enthalten; sie sind *Verbindungen* dieser Stoffe mit Sauerstoff. Daß z. B. bei der Verbrennung von Zink eine Vereinigung mit Sauerstoff zu stande kommt, läßt sich dadurch zeigen, daß das Verbrennungsprodukt, das Zinkweiß, wenn man es in einem Rohre erhitzt und Chlorgas darüber leitet, Sauerstoff abgibt (**9**, 4). Die Verbindungen des Sauerstoffes werden *Oxyde* genannt und der Vorgang dieser Vereinigung selbst heißt *Oxydation*.

Wenn Substanzen an der Luft verbrennen, so verbinden sie sich — fast immer — nur mit dem Sauerstoff. Doch auch der Stickstoff der Luft wird dabei erhitzt und verbraucht einen Teil der Wärme, welche bei der Verbrennung entwickelt wird. Daher kann die Temperatur eines an der Luft brennenden Körpers nicht die Höhe erreichen wie in reinem Sauerstoff. Da aber die Lichtentwicklung in hohem Grade von der Temperatur abhängt, so sind die Verbrennungen in Sauerstoff viel glänzender als in Luft.

Welche Elemente in einer Verbindung vorkommen, kann man allgemein nach folgenden zwei Methoden ermitteln.

Nach der einen zerlegt man sie und bestimmt dadurch, welche Elemente sie enthält; dies ist die *analytische* Methode. Nach der anderen, der *synthetischen* Methode lernt man durch die Vereinigung von Elementen zu einem neuen Stoff die Zusammensetzung des letzteren kennen. Bei dem in **8** angegebenen Versuch von Lavoisier erfährt man die Zusammensetzung des erhaltenen roten Pulvers aus der Zerlegung durch starkes Erhitzen, wobei nur Quecksilber und Sauerstoff erhalten werden. Umgekehrt war es möglich, aus reinem Sauerstoff und reinem Quecksilber durch Erhitzen auf etwas niedrigere Temperatur das rote Oxyd zu bereiten. Ersteres ist ein Beispiel der Analyse, letzteres der Synthese.

Wasserstoff.

11. Der Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das in der Natur in freiem Zustande wenig vorkommt. In den Gasen einiger Vulkane ist es enthalten; er kann auch bei Fäulnisprozessen

entstehen. Verbunden mit anderen Elementen ist der Wasserstoff jedoch sehr verbreitet und kommt in sehr großer Menge vor (8).

Man kann Wasserstoff auf verschiedene Weise bereiten.

Zunächst durch direkte Zerlegung einiger Wasserstoffverbindungen:

1) Setzt man angesäuertes Wasser dem elektrischen Strome aus, so entwickelt sich an der negativen Elektrode (der Kathode) Wasserstoff.

2) Palladiumwasserstoff zersetzt sich beim Erhitzen in Palladium und Wasserstoff (315).

Die gewöhnlichen Methoden, um Wasserstoff herzustellen, beruhen auf indirekter Zerlegung von Wasserstoffverbindungen, d. h. in deren Einwirkung auf andere Stoffe. Von solchen Methoden sind zu nennen:

3) Die Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure (89). Dies ist die gewöhnliche Darstellungsmethode (s. Fig. 7).

4) Die Einwirkung von Zink- oder Aluminiumfeile auf Kalilauge oder gelöschten Kalk.

5) Die Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Wasser oder Alkohol.

6) Magnesiumpulver mit Wasser erhitzt entwickelt ebenfalls Wasserstoff, besonders wenn etwas Magnesiumchlorid in dem Wasser gelöst ist, weil eine solche Lösung das Magnesiumoxyd auflöst, welches sich an der Oberfläche des Metalles bildet.

12. Die physikalischen Eigenschaften des Wasserstoffes sind folgende:

Er ist der leichteste aller bekannten Stoffe; sein spez. Gewicht bezogen auf Luft = 1) beträgt nur 0·06949; 1 Liter Wasserstoff von 0^0 und 760 mm Druck wiegt 0·0899 g. Wegen seiner Leichtigkeit wird er zum Füllen von Luftballons verwendet. Er ist sehr schwer zu verflüssigen, da seine kritische Temperatur nur 30—32^0 oberhalb des absoluten Nullpunktes (−273^0) liegt. Sein kritischer Druck dagegen beträgt nur ungefähr 15 Atmosphären. Der flüssige Wasserstoff bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei −252·5^0 siedet; sein spez. Gewicht beträgt nur 0·07 (bezogen auf Wasser) und ist somit erheblich kleiner als das aller anderen Flüssigkeiten, die man kennt. Es ist auch gelungen, Wasserstoff in den festen Aggregatzustand zu überführen, indem man das flüssige Element bei 30—40 mm Druck rasch verdampfen ließ. Der Schmelzpunkt des festen Wasserstoffes liegt bei etwa 16^0 (absoluter Temperatur); die Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffes beträgt 200 cal., ist also sehr groß. Daher kommt es, daß ein Kölbchen, welches flüssigen Wasserstoff enthält, sich von außen mit einer Schicht flüssiger Luft bedeckt, welche alsbald fest wird.

Der Wasserstoff ist in Wasser wenig löslich; bei 0° lösen sich in 100 l 2·15 l Gas, in Alkohol etwas mehr.

13. Chemische Eigenschaften. Der Wasserstoff verbindet sich nicht mit einer so großen Zahl von Elementen wie der Sauerstoff. Bei höherer Temperatur zeigt er große Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, indem er mit fast farbloser, aber sehr heißer Flamme zu Wasser verbrennt. Dieses Verhalten dient zur Erkennung des Wasserstoffgases.

Wenn ein Wasserstoffstrom auf sehr fein verteiltes Platin (Platinschwamm oder Platinschwarz 316) gerichtet wird, so entzündet er sich. Dies kommt daher, daß auf dem Platinschwamm Sauerstoff verdichtet ist, der in diesem Zustande sich mit Wasserstoff zu vereinigen vermag. Das Platin selbst bleibt hierbei unverändert. Eine derartige chemische Wirkung, welche ein Stoff scheinbar durch seine bloße Anwesenheit ausübt, wird *katalytische* oder *Kontaktwirkung* genannt. In durchaus den meisten Fällen dieser Art hat sich jedoch nachweisen lassen, daß der katalysierende Stoff (Katalysator) wohl an der Reaktion teilnimmt (hier z. B. durch die Verdichtung von Sauerstoff), aber unverändert wieder aus dem Prozeß zum Vorschein kommt. Der Katalysator kann eine Reaktion sowohl beschleunigen als auch verlangsamen.

Die hohe Temperatur der Wasserstoffflamme macht man sich zu Nutze zum Schmelzen von Platin, Quarz u. s. w. und bei dem *Drummondschen Kalklicht.* Hierbei wird Sauerstoff in eine Wasserstoffflamme hineingeblasen und durch letztere ein Stück gebrannten Kalkes zum Weißglühen erhitzt.

Eine solche Flamme heißt Knallgasflamme. Zu ihrer Erzeugung dient die nebenstehende Vorrichtung (Knallgasgebläse).

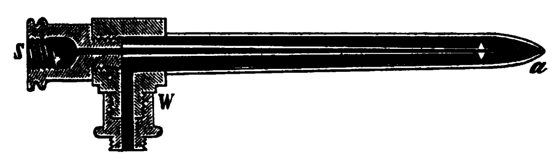


Fig. 6. Knallgasgebläse.

Bei *W* strömt der Wasserstoff ein und wird beim Heraustreten bei *a* entzündet, darauf bläst man bei *S* in die Flamme Sauerstoff ein. Die Gase werden also erst in der Flamme selbst gemischt, wodurch die Gefahr einer Explosion vermieden wird.

Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, besonders ein solches von 2 Vol. H mit 1 Vol. O (*Knallgas*) geht beim Anzünden momentan in Wasserdampf über; es explodiert. Gleichwohl kann man diesen Versuch ohne Gefahr ausführen, wenn man einen Cylinder von weiter Öffnung und nicht zu großen Dimensionen dafür verwendet. Man nimmt dann einen lauten Knall wahr; dieser wird dadurch verursacht, daß der gebildete Wasserdampf im Moment seiner Entstehung bei der hohen Temperatur dieser Verbrennung

ein viel größeres Volumen einnimmt, als das Gemisch der beiden ursprünglichen Gase und infolge dessen die Luft mit einem plötzlichen heftigen Stoß vor sich austreibt. Wenn die Explosion in einem geschlossenen Gefäß erfolgt, hört man keinen Knall (vgl. z. B. Fig. 13).

Die Temperatur, auf welche man Knallgas erhitzen muß, um es zur Explosion zu bringen, ist zu ungefähr 700° gefunden worden. Bei niedrigerer Temperatur findet zwar auch Verbindung seiner Elemente statt, jedoch nicht plötzlich wie bei einer Explosion; je niedriger die Temperatur ist, desto langsamer verläuft der Prozeß. Wenn also Knallgas selbst im Verlauf von mehreren Jahren keine Veränderung zeigt, so muß dies der außerordentlichen Langsamkeit zugeschrieben werden, mit welcher der Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur von statten geht. Eine einfache Rechnung macht dies klar. Bodenstein beobachtete, als Knallgas während 50 Minuten auf 509° erhitzt war, daß 0·15 des Volumens in Wasser umgewandelt waren. Nun gibt es eine allgemeine Regel, welche sagt, daß wenn die Temperatur um 10° sinkt, eine chemische Reaktion ungefähr doppelt so langsam wird. Bei 499° würde es also 100 Minuten dauern, bis 0·15 des Gases in Wasser umgewandelt sind. Bei gewöhnlicher Temperatur, sagen wir bei 9°, würde dies somit $50 \times 2^{\frac{509-9}{10}} = 50 \times 2^{50}$ Minuten erfordern, das ist ungefähr $1 \cdot 06 \times 10^{11}$ Jahre.

Dies gilt auch für andere chemische Reaktionen. Wenn wir sehen, daß Holz, Schwefel u. s. w. bei höheren Temperaturen rasch verbrennen, so müssen wir annehmen, daß dies auch bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, jedoch so langsam, daß es sich unserer Beobachtung völlig entzieht.

Der Wasserstoff ist nicht nur imstande, sich mit freiem Sauerstoff zu verbinden; er vermag auch Verbindungen Sauerstoff zu entziehen; die Einwirkung von Wasserstoff auf eine Verbindung heißt allgemein *Reduktion*. Sie bietet oft ein sehr brauchbares Mittel, um zu erkennen, ob eine Verbindung Sauerstoff enthält, weil dann Wasserstoff und Sauerstoff in vielen Fällen sich zu Wasser vereinigen. So kann man dies beispielsweise für Kupferoxyd folgendermaßen beweisen: Man bringt dasselbe in eine Röhre, leitet Wasserstoff hindurch und erhitzt dann. Bald wird man sehen, daß das schwarze Oxyd in rotes Kupfer übergeht und daß sich in dem kälteren Teil der Röhre Wassertröpfchen absetzen. Auf analoge Weise kann man sehr viele Oxyde reduzieren, Eisenoxyd, Bleioxyd u. a.

Die Erhaltung des Stoffes.

14. Oxydations- und Reduktionsprozesse, wie sie in **13** beschrieben sind, vermögen, wenn man sie quantitativ verfolgt, d. h. wenn man die Gewichtsmengen der Stoffe, die dabei in Aktion treten, bestimmt, ein sehr wichtiges Gesetz zu erläutern. Man bringe z. B. in ein Rohr eine bestimmte Menge Kupferpulver und wäge Rohr und Pulver. Sodann werde bei höherer Temperatur Sauerstoff darüber geleitet. Man denke sich die Versuchsanordnung derart, daß das Volumen des Sauerstoffes, welches sich mit dem Kupfer verbindet, bestimmt werden kann. Wenn nun die Oxydation des Kupfers einige Zeit vor sich gegangen ist, lasse man erkalten und wäge das Rohr mit dem gebildeten Kupferoxyd. Man findet eine Gewichtszunahme und zwar beträgt dieselbe ebensoviel, als das verschwundene Volumen Sauerstoff wog. Darauf leite man durch das Rohr mit dem Kupferoxyd unter Erhitzen Wasserstoff; wieder sei die Einrichtung getroffen, daß das Volumen des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffes gemessen werden kann. Die Reduktion wird solange fortgesetzt, bis alles Kupferoxyd wieder in Kupfer verwandelt ist. Wägt man nun das Rohr mit dem Kupferpulver, so wird man finden, daß es sein ursprüngliches Gewicht wieder angenommen hat. Das gebildete Wasser sei mit Hilfe eines Stoffes, der Wasser bindet, z. B. mittels Kalk oder konzentrierter Schwefelsäure, aufgefangen worden, sodaß auch sein Gewicht bestimmt werden kann; es wird dem Gewichtsverlust des Kupferoxydes beim Übergang in Kupfer + dem Gewicht des verbrauchten Wasserstoffes gleich sein.

In diesen Fällen ist also das Gesamtgewicht der in Reaktion gebrachten Stoffe vor und nach dem chemischen Prozeß das gleiche. Kupfer + verbrauchter Sauerstoff wiegen ebensoviel als Kupferoxyd; Kupferoxyd + verbrauchter Wasserstoff wiegen ebensoviel als Kupfer + gebildetes Wasser; endlich wiegt das zurückerhaltene Kupfer ebensoviel als das ursprünglich angewandte. Die Stoffe können also in verschiedene Zustände übergeführt werden, aber ihr Gewicht bleibt unverändert. Diese Erscheinung wird ganz allgemein bei chemischen Vorgängen wahrgenommen; man drückt diese Erfahrung aus, indem man sagt, daß der Stoff, die Materie, unzerstörbar sei, oder daß bei chemischen Reaktionen keine Materie verloren gehe, noch gewonnen werde. Dieses Gesetz ist von Lavoisier (1743—1794) in die Chemie eingeführt worden.

Die Überzeugung von der Unmöglichkeit des Entstehens und Vergehens der Materie war bereits bei den griechischen Philosophen fest eingewurzelt; sie ist durch alle Zeiten die Basis philosophischen Denkens gewesen. Das

Verdienst LAVOISIER's war, daß er das Prinzip der Unzerstörbarkeit des Stoffes praktisch anwenden lehrte durch die Annahme, die Schwere sei das unvermeidliche Attribut aller Materie (wovon man zu seiner Zeit keineswegs allgemein überzeugt war); man müsse deshalb vor und nach einer chemischen Reaktion dasselbe Gesamtgewicht der beteiligten Stoffe finden.

Die Erkenntnistheorie lehrt, daß die Unvergänglichkeit des Stoffes eine von unserm Denken gebildete Voraussetzung ist; nichts ist unrichtiger, als zu meinen, das Prinzip sei aus experimentellen Versuchen hergeleitet worden. Im Gegenteil: wir lernen die Richtigkeit unserer Versuchsresultate kennen, indem wir feststellen, wie weit sie damit übereinstimmen.

Letzteres wird man durch das oben gegebene Beispiel der Oxydation und Reduktion von Kupfer leicht verstehen. Bei der Durchführung dieses Experimentes beobachtet man, daß das Gewicht von Kupfer + Sauerstoff *nicht* vollkommen gleich dem des gebildeten Kupferoxyds ist. Wird dieser Versuch einigemale wiederholt, so findet man stets kleine Abweichungen. Da wir die Überzeugung haben, daß vollkommene Gleichheit stattfinden muß, erklären wir die gefundenen Abweichungen aus der Unvollkommenheit unserer Meß- und Wägeinstrumente; wir betrachten sie um so feiner, je mehr sie uns erlauben, der vollständigen Gleichheit der Gewichtsmenge vor und nach dem Versuch nahe zu kommen. Eine absolute Gleichheit wahrzunehmen, gelingt jedoch nicht.

Das Wasser.

15. Das Wasser ist durch viele Zeitalter hindurch für ein Element gehalten worden; erst 1781 entdeckte CAVENDISH, daß bei der Explosion eines Gemisches von Wasserstoff und Luft oder Sauer-

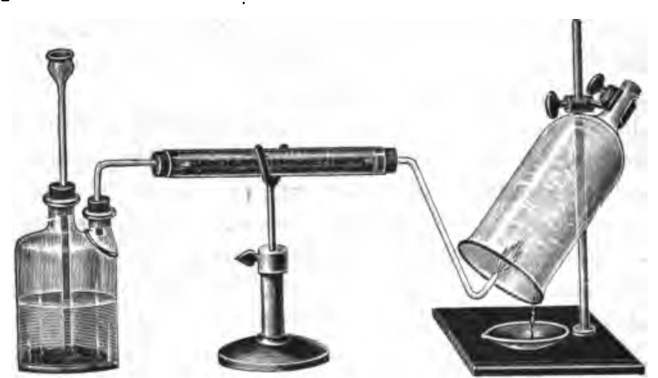


Fig. 7. Synthese des Wasserstoffes.

stoff Wasser entsteht. Als Anhänger einer verkehrten Theorie (**106**) erfaßte er jedoch nicht die Tragweite seiner Entdeckung. LAVOISIER hat im Jahre 1783 diesen Versuch wiederholt und als eine Synthese des Wassers aufgefaßt, wie wir dies noch heute tun.

Mit dem in Fig. 7 abgebildeten Apparat kann diese Synthese gezeigt werden:

In der zweihalsigen (WOULFF'schen) Flasche wird aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt. Das Gas wird, um es von Wasserdampf zu befreien, durch die horizontale Röhre geleitet, welche Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält. Das trockene Gas wird angezündet; es liefert beim Verbrennen Wasser, das sich innen an den Wänden der Glasglocke niederschlägt.

Außer durch diese direkte Synthese aus den Elementen kann Wasser noch auf andere Weise erhalten werden. Z. B. geben viele Verbindungen beim Erhitzen Wasser ab, so die blauen Kristalle des Kupfervitriols.

Daß durch Einwirkung von Wasserstoff auf Sauerstoffverbindungen Wasser entstehen kann, sahen wir bereits (**13**) bei der Reduktion von Kupferoxyd. Umgekehrt kann auch durch Einwirkung von Sauerstoff auf Wasserstoffverbindungen Wasser entstehen. Dies sieht man z. B. bei der Verbrennung von Alkohol.

Endlich kann Wasser durch Einwirkung einer Wasserstoff- auf eine Sauerstoffverbindung entstehen. Dies ist der Fall, wenn über erhitztes Kupferoxyd Ammoniakgas (**111**) geleitet wird.

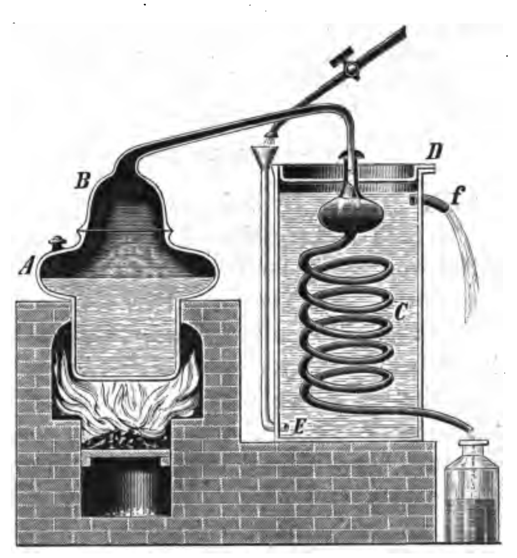


Fig. 8. Reinigung des Wassers durch Destillation.

Die synthetischen Methoden zur Darstellung von Wasser, wie die vorstehend aufgeführten und viele andere, haben indes nur theoretische Bedeutung. Auch wenn man Wasser in vollkommen reinem Zustand erhalten will, geht man von dem in der Natur vorhandenen aus. Dieses enthält feste Stoffe und Gase gelöst, von denen es befreit werden muß. Dies geschieht durch Destillation. Ein diesem Zwecke dienender Apparat ist in Fig. 8 abgebildet.

Das Wasser wird in dem Destillierkessel *A*, der auf dem Feuerherd steht, zum Kochen gebracht. Hierdurch entweichen zunächst die gelösten Gase; der heiße Wasserdampf gelangt durch den Helm *B* in die Kühlschlange *C*, welche in dem Gefäß *D* durch Wasser gekühlt wird. Das kondensierte reine Wasser fließt unten in die Flasche

ab. Die festen Substanzen, welche in dem Wasser gelöst waren, bleiben im Destillierkessel zurück. In das Kühlfaß *D* strömt bei *E* von unten kaltes Wasser ein, während das warm gewordene (und dadurch spezifisch leichtere) Wasser oben durch das Ablaufrohr abfließt. Der heiße Wasserdampf begegnet also auf seinem Wege Kühlwasser von um so niedrigerer Temperatur, je mehr er in der Kühlschlange nach unten gelangt; er wird dadurch vollständig kondensiert (Gegenstromprinzip).

Eine einmalige Destillation ist meistens nicht genügend, um das Wasser vollkommen von allen gasförmigen und festen Bestandteilen zu befreien. Hierfür ist eine Wiederholung der Operation nötig in einem Apparat aus Platin mit einer Kühlschlange aus demselben Metall oder aus reinem Zinn, wobei die mittlere Fraktion gesondert aufgefangen wird.

Ein ausgezeichnetes Kriterium für die Reinheit des Wassers liefert die Messung seines elektrischen Widerstandes. Vollkommen reines Wasser leitet den elektrischen Strom fast gar nicht. Kohlrausch fand, daß sein Leitvermögen $\varkappa = 0 \cdot 04 \times 10^{-6}$ bei 18° beträgt, wenn als Einheit das Leitvermögen eines Körpers angenommen wird, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Die geringsten Spuren von Salzen oder sogar die Berührung mit der Atmosphäre steigern sein Leitvermögen erheblich.

Physikalische Eigenschaften des Wassers.

16. Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack und in dünnen Schichten farblos. Eine Schicht von 26 Meter Dicke zeigt beim Hindurchsehen rein dunkelblaue Farbe. Die Thermometerskala von Celsius ist nach den physikalischen Konstanten des Wassers festgesetzt; sein Gefrierpunkt wird mit 0°, sein Siedepunkt mit 100° bezeichnet. Gefrier- und Siedepunkt sind abhängig vom Druck. Das Wasser hat die sehr selten vorkommende Eigenschaft, bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum der Dichte (Minimum des Volumens) zu besitzen; während das Volumen fast aller anderen Körper bei steigender Temperatur zunimmt, erfolgt hier *Volumverminderung* bis 3·945°; von da ab dehnt sich das Wasser bei weiterer Wärmezufuhr aus.

Beim Übergang von Wasser in Eis nimmt das Volumen beträchtlich (ca. 9 %) zu. 1 Vol. Wasser von 0° liefert nämlich 1·09082 Vol. Eis von derselben Temperatur.

Die spezifische Wärme des Wassers ist weitaus größer als die der meisten anderen Stoffe; seine latente Schmelzwärme beträgt 79 Kal.; seine latente Verdampfungswärme 536 Kal. Wasser ist ein Lösungsmittel von sehr allgemeiner Anwendbarkeit; zahlreiche Stoffe sind darin mehr oder weniger löslich. Manche flüssige Körper mischen sich in allen Verhältnissen mit Wasser, es gibt aber auch viele, welche dies nicht tun (7).

Die merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Wassers spielen in der Natur eine sehr bedeutungsvolle Rolle, wovon in der Physik, Meteorologie und Geologie ausführlich gehandelt wird; wir können uns deshalb mit einigen Andeutungen hierüber begnügen. Die erhebliche Volumzunahme bei dem Übergang von Wasser in Eis, durch welche also das spez. Gewicht kleiner wird, hat zur Folge, daß das Eis oben schwimmt, während das darunter befindliche Wasser flüssig bleibt. Die Temperatur der untersten Schichten des Wassers wird nur sehr selten niedriger als 4° C. werden; denn wenn eine Schicht diese Temperatur erreicht hat, ist sie am schwersten, sinkt daher nach unten und wird, dank der schlechten Wärmeleitung der höheren Schichten, vor weiterer Abkühlung geschützt. Durch beides zusammen wird verhütet, daß im Winter die Flüsse und die Meere vollständig zu einem Eisklumpen gefrieren, wie es der Fall sein müßte, wenn Eis schwerer als Wasser wäre und die maximale Dichte des Wasser nicht über 0° läge. Daß die Gewässer nur an der Oberfläche gefrieren, ermöglicht nicht allein das Leben der Wassertiere, sondern ist auch vom größten Einfluß auf das Klima. Erstarrten nämlich im Winter die Gewässer bis zum Grund, so würde bei der großen latenten Schmelzwärme und Wärmekapazität des Wassers die Sommerwärme nicht ausreichen, all dieses Eis zu schmelzen; in unserer jetzigen gemäßigten Zone würde ein Klima herrschen wie in den Polargegenden, und ein großer Teil von Europa würde unbewohnbar sein.

Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren ist ferner ein sehr wichtiger Faktor bei der Verwitterung fester Gesteinsmassen. Das Wasser dringt als Regen u. s. w. in die Spalten des Gesteins; gefriert es, so werden infolge der enormen Kraft, mit welcher es sich dabei auszudehnen strebt, die Spalten immer mehr erweitert, bis schließlich das Gestein zersprengt ist.

Auch in seiner Eigenschaft als Lösungsmittel wirkt das Wasser in vielfältiger Weise auf die Mineralien ein und ist in dieser Hinsicht ebenfalls ein sehr wesentlicher geologischer Faktor.

Natürliches Wasser.

17. Das in der Natur vorkommende Wasser ist keineswegs chemisch rein; vielmehr kann es sowohl suspendierte feste Bestandteile als auch gelöste Stoffe enthalten, und zwar an letzteren feste Substanzen wie Gase. Das reinste natürliche Wasser ist das *Regenwasser;* dieses hat nämlich einen natürlichen Destillationsprozeß durchgemacht: durch die Sonnenwärme wird Wasser an der Oberfläche der Erde verdampft, kondensiert sich in den kälteren Luftschichten und fällt als Regen nieder. Es enthält jedoch Staubteilchen (in großen Städten selbstverständlich mehr als auf dem Lande) und Gase aus der Luft, außerdem stets Spuren von Ammoniumsalzen.

Die *Brunnen-* und *Quellwasser* enthalten in 10000 Teilen etwa 1—20 Teile feste Stoffe, welche meistens zum großen Teil aus Kalksalzen bestehen. Enthält Quellwasser viel Kalk, so wird es **hart** genannt (**259**). Auch enthält es etwas Kohlensäure und Luft gelöst, welche beide ihm den erfrischenden Geschmack verleihen; destilliertes Wasser schmeckt fad.

Quellwasser wird sehr viel als *Trinkwasser* gebraucht. Wenn es aus einem Boden kommt, welcher durch faulende organische Substanzen verunreinigt ist (wie es der Untergrund großer Städte vielfach ist), so ist es gesundheitsschädlich, vornehmlich infolge der Gegenwart von Bakterien. Es kann davon befreit werden vermittelst Filtration durch ein PASTEUR-CHAMBERLAND'sches Tonfilter (Fig. 9). Dasselbe besteht hauptsächlich aus einer Kerze von Porzellanton (*c*), die innen einen Hohlraum (*d*) enthält und an einem Ende in eine Manschette aus Porzellan (*f*) übergeht. Die filtrierende Flüssigkeit dringt von außen (aus dem Raume *e*) in das Innere der Kerze und fließt aus dem Ausflußrohr (*i*) der Manschette ab. Um das Filter mit der Wasserleitung in Verbindung zu setzen, wird die Kerze in eine weitere Metallhülse (*b*) eingesetzt, deren unterer Abschnitt außen ein Gewinde trägt. Zwischen den unteren Rand der Hülse und die Porzellanmanschette wird ein Kautschukring (*h*) eingeschaltet und nun eine Metallkapsel (*g*) auf das Gewinde aufgeschraubt, so daß die Manschette fest gegen den Kautschukring bezw. die Hülse angepreßt und der Zwischenraum (*e*) zwischen Hülse und Kerze nach unten dicht abgeschlossen wird. Vom oberen Ende der Hülse führt ein Verbindungsrohr zum Hahn der Wasserleitung; das Wasser tritt durch *a* ein.

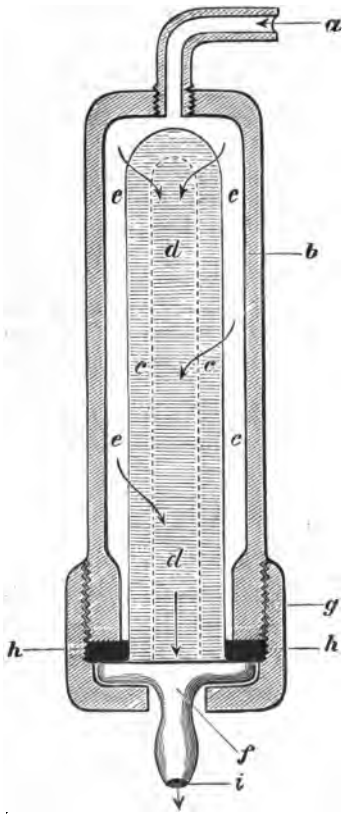


Fig. 9. PASTEUR-CHAMBERLAND'sche Filtrierkerze.

Für den Trinkwasserbedarf der Städte hat es sich als ungleich praktischer herausgestellt, das Quell- oder Flußwasser im großen zu reinigen und mittels einer Wasserleitung in die einzelnen Häuser zu schaffen. Epidemische Krankheiten haben seit der Einrichtung solcher Wasserleitungen erheblich abgenommen.

Enthält ein Wasser soviel Stoffe gelöst, daß es einen bestimmten Geschmack oder eine therapeutische Wirkung besitzt, so nennt man es *Mineralwasser*. Von diesen gibt es sehr viele Sorten, je nach dem verschiedenen Gehalt an gelösten Stoffen. Man unterscheidet die Solwässer, welche Kochsalz enthalten, Bitterwässer mit Magnesiumsalzen, Schwefelquellen mit Schwefelwasserstoff, Säuerlinge mit Kohlensäure, Stahlquellen mit Eisen und noch viele andre. Ausführliche Analysen der Mineralwässer zahlreicher Badeorte findet man in den Werken über Balneologie.

Das *Meerwasser* enthält 2·7 % Kochsalz und ungefähr 3·5 %

insgesamt an Salzen. Eine große Zahl Elemente sind im Meerwasser gefunden worden, wenn auch die meisten nur in äußerst geringer Menge. Ihre Anzahl beträgt ca. 30.

Oben (16) wurde angegeben, daß reines Wasser blaue Farbe besitzt. Die Farbe der Flüsse, Seen und Meere wechselt jedoch vom reinen Blau bis zum Braun hin durch viele Nuancen. Diese Verschiedenheit wird vornehmlich durch einen mehr oder weniger großen Gehalt des Wassers an gelbbraunen humusartigen (moorigen) Stoffen verursacht oder durch äußerst feinen im Wasser schwebenden Schlamm. Beide Umstände können eine gelbbraune Farbe hervorrufen. Man sieht leicht ein, daß durch Kombination von Blau und Gelb oder Braun die verschiedenen blauen, grünen oder braunen Farbentöne der natürlichen Gewässer entstehen können.

Zerlegung und Zusammensetzung des Wassers.

18. Wir sagten bereits, daß Wasser durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erhalten werden kann; umgekehrt kann es in die genannten Elemente zerlegt werden.

Man bringe es zu diesem Zwecke in dem Kolben *A* (Fig. 10) zum lebhaften Sieden und leite durch den Draht *a c b* einen kräftigen elektrischen Strom; hierdurch kommt der dünne Platindraht *c* heftig ins Glühen und zersetzt durch seine Hitze den Wasserdampf zum Teil in Wasserstoff und Sauerstoff, welche zusammen durch das Rohr *d* entweichen und in dem Cylinder *C* aufgefangen werden. Dieses Gasgemisch ist also Knallgas (13), wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man es anzündet.

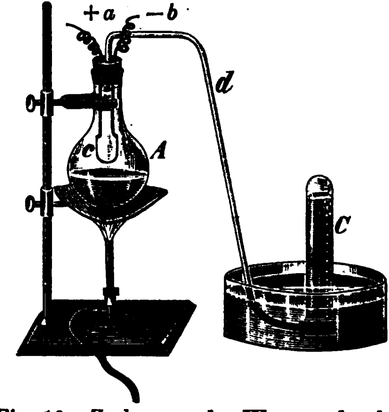


Fig. 10. Zerlegung des Wassers durch glühendes Platin.

Viele Metalle zersetzen das Wasser bei der Berührung derart, daß Wasserstoff frei wird, während das Metall sich mit Sauerstoff verbindet. Kalium und Natrium bewirken diese Zersetzung bereits bei gewöhnlicher (11), Eisen, Zink und andere Metalle erst bei höherer Temperatur; Eisen z. B. bei Glühhitze.

19. Erforschen wir nun die quantitative Zusammensetzung des Wassers; d. h. bestimmen wir, in welchem Verhältnis Wasserstoff und Sauerstoff darin zugegen sind. Hierzu kann man sowohl den analytischen wie den synthetischen Weg einschlagen.

a) *Der analytische Weg.* Wenn durch Wasser, welches durch Zusatz von wenig Schwefelsäure leitend gemacht ist (281), ein elektrischer Strom geschickt wird, so zersetzt es sich; fängt man die an den Elektroden sich entwickelnden Gase gesondert auf, so

ergibt sich, daß auf 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserstoff frei werden. Ein für diesen Versuch geeigneter Apparat ist in Fig. 11 abgebildet.

Da nun ein Liter Wasserstoff 0·0899 g und ein Liter Sauerstoff 1·4296 g wiegt, so müssen sich die Gewichte von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zu einander verhalten wie $2 \times 0{\cdot}0899 : 1{\cdot}4296$ oder wie $1 : 7{\cdot}943$.

b) *Der synthetische Weg.* Zu diesem Zwecke ist bereits im Jahre 1820 von Berzelius und 1834 von Dumas und Stas die Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff benutzt worden. Eine abgewogene

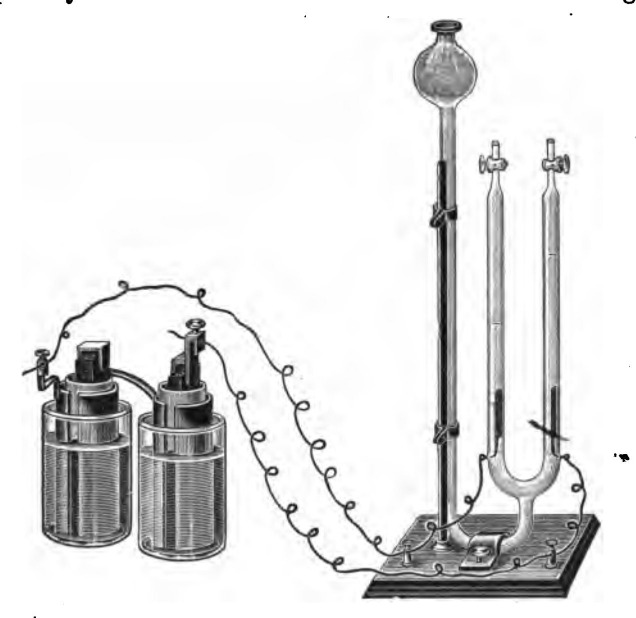


Fig. 11. Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom.

Menge sorgfältig getrockneten Kupferoxyds wird in einem Wasserstoffstrom erhitzt; hierdurch entsteht Wasser, welches aufgefangen und gewogen wird. Das Gewicht des Sauerstoffes, welchen das Kupferoxyd abgegeben hatte, war gegeben durch die Differenz zwischen dem Gewicht des angewandten Kupferoxyds und des entstandenen Kupfers. Das Gewicht des in dem aufgefangenen Wasser enthaltenen Wasserstoffes ist daher gleich dem Gewichtsunterschied von Wasser und Sauerstoff.

Den für diesen Versuch benutzten Apparat stellt Fig. 12 schematisch dar. In *A* wird aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, welcher durch die Permanganatlösung in *B* gewaschen, d. h. von Verunreinigungen befreit, und durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd in den U-Röhren *C*, *D*

und *E* getrocknet wird. In *F* befindet sich das Kupferoxyd, welches mitsamt der Röhre sorgfältig gewogen ist. Das gebildete Wasser wird

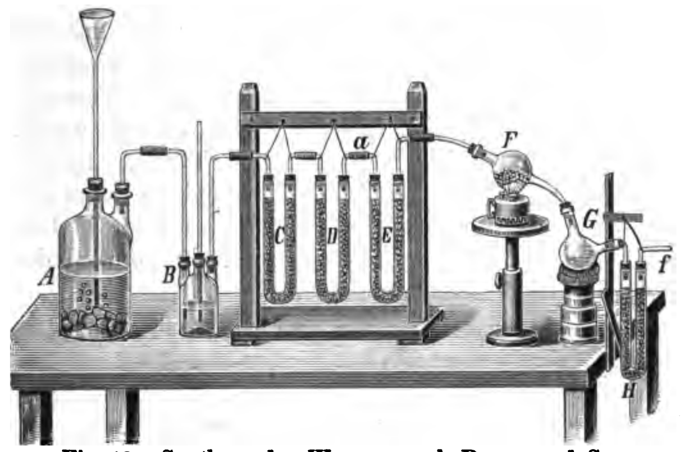
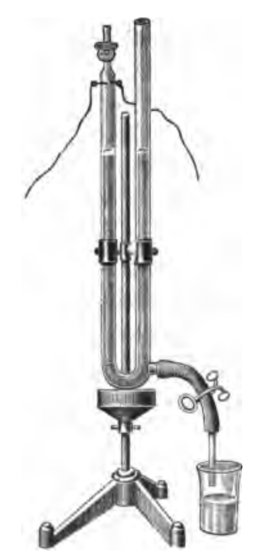


Fig. 12. Synthese des Wassers nach DUMAS und STAS.

in *G* kondensiert; der nicht kondensierte Wasserdampf wird in dem U-Rohre *H* absorbiert. Nach Beendigung des Versuches wird *F* mit seinem Inhalt wiederum gewogen, ebenso *G* und *H*; die gefundenen Gewichtsänderungen geben das entstandene Wasser an. DUMAS und STAS fanden auf diese Weise, daß 100 Gewichtsteile Wasser aus 11·136 Gewichtsteilen Wasserstoff und 88·864 Gewichtsteilen Sauerstoff bestehen, daß also das Gewichtsverhältnis dieser Elemente 1 : 7·980 ist, ein Verhältnis, das innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Versuchsfehler mit dem unter a) angegebenen übereinstimmt.


Fig. 13. Synthese des Wassers im HOFMANNschen Apparat.

Ein anderes synthetisches Verfahren, welches sich besonders als Vorlesungsversuch eignet, besteht darin, daß man Wasserstoff und Sauerstoff mischt und bestimmt, in welchem Volumverhältnis diese Gase sich verbinden, wenn ihre Vereinigung durch einen Induktionsfunken eingeleitet wird. Man benutzt hierfür zweckmäßig den Apparat, welchen HOFMANN angegeben hat (Fig. 13).

In den durch einen Hahn verschließbaren Schenkel der U-Röhre werden Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Volumverhält-

nissen hineingebracht, der Hahn geschlossen und der offene Schenkel mit einem Kork fest zugestopft; darauf läßt man einen Induktionsfunken hindurchschlagen. Durch die Explosion gerät das Quecksilber in der U-Röhre heftig in Bewegung, aber die Luft, welche in dem durch den Stopfen verschlossenen Schenkel eingesperrt ist, pariert den Stoß. Man erkennt nun, daß nur wenn Wasserstoff und Sauerstoff im Vol.-Verhältnis 2:1 anwesend waren, das ganze Gasgemisch verschwunden ist, während ein schwacher Beschlag von sehr feinen Wassertröpfchen auf der Glaswand an seine Stelle getreten ist. War mehr Wasserstoff oder mehr Sauerstoff in das U-Rohr eingefüllt, als diesem Volumverhältnis entspricht, so wird der Überschuß nach der Explosion vorgefunden.

Aus diesen Experimenten, Analyse wie Synthese auf verschiedenen Wegen, geht hervor, daß das Wasser eine *konstante Zusammensetzung* hat, und zwar besteht es aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, oder aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff auf 7·943 Gewichtsteile Sauerstoff.

Verbindungen und Gemenge.

20. Im Wasser haben wir einen Stoff kennen gelernt, der in vielen und wichtigen Punkten verschieden ist von den Elementen, aus welchen er besteht; wir haben ferner gesehen, daß die Elemente darin in einem festen Gewichtsverhältnis zu einander stehen. Solche Stoffe sind sehr viele bekannt. Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Schwefelsäure, Kaliumchlorat, Kochsalz, Soda und viele andere gehören hierher. In allen diesen findet man, wie sie auch erhalten sein mögen, durch die Analyse oder Synthese ein festes Verhältnis der darin vorhandenen Elemente. Solche Stoffe nennt man *Verbindungen.*

Außer den angegebenen Merkmalen — Verschiedenheit der Eigenschaften von denen der Elemente und konstante Zusammensetzung — findet man bei den Verbindungen auch konstante physikalische Eigenschaften. Das Wasser zeigt bei gleichem Druck stets denselben Gefrier- und Siedepunkt, auf welche Weise es auch erhalten wurde; Kochsalz kristallisiert stets in derselben Kristallform, Soda wird bei einer bestimmten Temperatur von Wasser stets in gleicher Menge gelöst u. s. w.

Wenn Elemente oder Verbindungen zusammengebracht werden, ohne daß eine chemische Einwirkung zwischen ihnen erfolgt, erhält man ein *Gemenge* dieser Elemente oder Verbindungen. Die Zahl der möglichen Gemenge ist natürlich unbegrenzt. Sie sind

nach den folgenden Merkmalen von den Verbindungen zu unterscheiden.

Bei einem Gemenge findet man die Eigenschaften seiner Bestandteile in vielen und wichtigen Punkten wieder. Das alte Schießpulver z. B. ist ein Gemenge von Schwefel, Kohle und Salpeter; der letztere ist in Wasser, der Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich, Holzkohle ist in beiden unlöslich. Dieselben Eigenschaften zeigen auch die Bestandteile des Schießpulvers noch. In einem Gemenge von Schwefel und Eisenpulver sieht man unter der Lupe die gelben Schwefelkörner neben den schwarzen Eisenteilchen. Durch einen Magnet wird das Eisen angezogen; durch Schwefelkohlenstoff wird der Schwefel herausgelöst. Erhitzt man jedoch ein Gemenge von 7 Teilen Eisen und 4 Teilen Schwefel, so entsteht unter Feuererscheinung eine Verbindung beider, das Schwefeleisen, dessen Eigenschaften völlig von denen seiner Elemente abweichen. Es ist nicht magnetisch, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, und unter der Lupe sieht man nur eine homogene, zusammengesinterte Masse. Man kann die Bestandteile eines Gemenges, da sie eben ihre Eigenschaften behalten, manchmal durch *mechanische Mittel* voneinander trennen; das heißt durch Aussuchen unter der Lupe, Absieben, Behandeln mit Lösungsmitteln, Schlemmen u. s. w.

Ein Gemenge braucht keine unveränderliche Zusammensetzung zu haben. Es sind z. B. viele Sorten Schießpulver bekannt; sie unterscheiden sich durch das Mischungsverhältnis ihrer Bestandteile. Mischt man 1 Teil Schwefel mit 100 Teilen Eisen oder umgekehrt 1 Teil Eisen mit 100 Teilen Schwefel, so hat man in beiden Fällen ein Gemenge beider Elemente, mit wenn auch nicht gleichen, so doch analogen Eigenschaften.

Ein Gemenge hat ferner oftmals keine konstanten physikalischen Eigenschaften. Wasser hat einen konstanten Siedepunkt; der Siedepunkt eines Gemenges von Benzol und Terpentinöl steigt jedoch fortwährend in dem Maße, wie der flüchtigste Bestandteil (Benzol) abdestilliert. Der Schmelzpunkt des Schwefels ist konstant und läßt sich scharf bestimmen; der eines Gemenges von Zinn und Blei ist verschieden nach dem Gewichtsverhältnis beider Elemente und ist bei vielen Mischungsverhältnissen unscharf, indem statt des eigentlichen Schmelzens ein Weichwerden eintritt.

In den hier angeführten Beispielen ist der Gegensatz zwischen einer Verbindung und einem Gemenge scharf. Es kommen jedoch auch Fälle vor, wo dies nicht so ist, und wo es daher schwierig ist zu erkennen, ob man mit einem Gemenge oder mit einer Verbindung zu tun hat. Wir werden Beispielen hierfür noch begegnen. Es gibt jedoch ein Kennzeichen, an dem man eine



Verbindung von einem Gemenge unterscheiden kann: man untersucht, ob die Substanz, in verschiedener Weise dargestellt, konstante Zusammensetzung besitzt oder nicht.

Erscheinungen, die beim Zustandekommen oder der Zersetzung einer Verbindung auftreten.

Die gewöhnlichste Erscheinung dieser Art ist eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, also eine Wärmeentwickelung oder -absorption (kalorischer Effekt). Zuweilen wird diese Temperaturerhöhung so groß, daß eine Feuererscheinung erfolgt. Eine Zersetzung oder Vereinigung kann so heftig sein, daß sie zur Explosion führt. In anderen Fällen kann durch einen chemischen Prozeß Elektrizität entstehen. Man kann dies alles zusammenfassen, indem man sagt: *Durch den chemischen Vorgang tritt eine Änderung im Energievorrat der auf einander einwirkenden Stoffe ein.*

Erklärung der konstanten Zusammensetzung der Verbindungen. Atomtheorie.

21. Wir sagten, daß die konstante Zusammensetzung das eigentlichste Kennzeichen einer chemischen Verbindung ist. Für dieses Gesetz der konstanten Zusammensetzung, welches im Beginn des neunzehnten Jahrhunderts durch Proust endgültig bewiesen wurde, hat ungefähr zur selben Zeit (1807) Dalton eine Erklärung gegeben, welche noch heute angenommen wird, und welche als die Grundlage der theoretischen Chemie gelten darf.

Die Materie kann man sich bis ins unendliche teilbar denken; das kleinste Teilchen, das wirklich erhalten werden kann, ist ja immer für unser Denkvermögen noch spaltbar in unendlich viel andre.

Indessen hat man sich bereits im Altertume vorgestellt, daß irgendwo eine Grenze der Teilbarkeit sein und man schließlich zu nicht weiter zerlegbaren Teilchen kommen müsse, zu den *Atomen.*

Im fünften Jahrhundert vor Chr. gab es eine philosophische Schule, die der *Eleaten* (nach der Stadt Elea genannt), deren hervorragendster Vertreter Parmenides war, welche lehrte, daß alles, was ist, nicht anders als unveränderlich gedacht werden kann; alle Vielheit und Veränderlichkeit des Seins, also das Werden, erachteten sie als vollkommen unbegreiflich. Diese Thesen betrachteten sie als Axiome, also als Wahrheiten, die gegeben sind, deren Beweis

indessen nicht zu liefern ist. Die tägliche Erfahrung lehrte gleichwohl, daß man Veränderung an dem, was ist, wahrnimmt; dies ließ sie vermuten, daß alles, was Menschen durch die Sinne wahrnehmen, nur Schein ist.

Drei ebenfalls im fünften Jahrhundert vor Chr. aufgestellte Theorien gibt es nun, welche eine Brücke zu schlagen suchen zwischen der Lehre von der Unveränderlichkeit des Seins und der Erfahrung, welche auf fortwährende Veränderung hinweist. Diese Theorien stammen von Empedokles, Anaxagoras und den *Atomisten* Leukippos und Demokritos. Die Unveränderlichkeit des Seins wird auf äußerst kleine unveränderliche und unvergängliche Grundstoffe zurückgeführt; jede Veränderung wird als auf Verschiebung derselben gegen einander beruhend gedacht. Empedokles und Anaxagoras nehmen hierbei wohl eine Teilbarkeit bis ins unendliche an; die Atomisten dagegen halten die Welt für aufgebaut aus nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den *Atomen*, welche alle aus demselben Grundstoff bestehen, aber nach Größe und Gestalt verschieden sind.

Dalton hat diesen aus dem Altertum stammenden Atombegriff benutzt, um die Tatsache zu erklären, daß die Verbindungsgewichte konstant sind. Die Atome der einzelnen Elemente — so nimmt er an — haben verschiedenes Gewicht, die Atome desselben Elementes sind jedoch alle gleich schwer. Eine Verbindung zweier Elemente kommt nun dadurch zustande, daß Atome dieser Elemente zusammentreten; eine solche Vereinigung von zwei oder mehr Atomen heißt jetzt ein *Molekül*. Es ist klar, daß sich aus dieser Vorstellung sofort das Gesetz von den konstanten Gewichtsmengen ergibt: wenn Kupferoxyd dadurch entsteht, daß ein Atom Kupfer sich mit einem Atom Sauerstoff zu einem Molekül Kupferoxyd vereinigt, so muß bei vorstehender Annahme seine Zusammensetzung konstant sein. Dalton zog auch noch eine andere Konsequenz aus seiner Annahme und erhärtete dieselbe auf experimentellem Wege. Er beobachtete nämlich, daß der Sauerstoff sich nicht nur mit einer ganz bestimmten Menge Stickstoff verbindet, sondern auch mit dem Doppelten derselben, aber nicht mit einer dazwischen liegenden Menge; ferner zeigte er durch die Untersuchung von Sumpfgas und ölbildendem Gas, welche beide nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, daß ersteres doppelt so viel Wasserstoff auf die gleiche Gewichtsmenge Kohlenstoff enthalte, wie letzteres. Es ist leicht einzusehen, wie man auf Grund der Atomtheorie solche Beobachtungen zu erklären vermag: im einen Fall werden mit 1 Atom Kohlenstoff n Atome Wasserstoff, im anderen $2n$ verbunden sein.

Die Beobachtungen von Dalton sind späterhin, namentlich durch Berzelius, bestätigt und erweitert worden. Es gilt daher jetzt ganz allgemein das folgende Gesetz: Wenn zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander bilden, besteht zwischen den verschiedenen Gewichtsmengen des einen Elementes,

welche mit einer und derselben Gewichtsmenge des anderen Elementes verbunden sind, ein einfaches Verhältnis. Dies ist das *Gesetz der multiplen Proportionen.*

Das absolute Gewicht der Atome

22. ist nicht genau bekannt; es ist so klein, daß es bis jetzt nicht geglückt ist, die Größe oder das Gewicht der Atome — und somit auch der Moleküle — anders als durch Annäherung zu bestimmen.

Die folgenden Angaben können eine Vorstellung von diesen absoluten Werten verschaffen:

1. Manche Stoffe, z. B. der Moschus, einige organische Schwefelverbindungen u. a., besitzen einen äußerst intensiven Geruch. Wird eine Flasche, welche derartige Stoffe enthält, im Zimmer für kurze Zeit geöffnet, so kann man bald im ganzen Zimmer diesen Geruch wahrnehmen; und doch hat die Flasche selbst auf einer empfindlichen Wage nicht merklich an Gewicht verloren. Die äußerst kleine Gewichtsmenge, welche von dem betreffenden Stoff verdampft ist, enthält also eine so große Anzahl von Molekülen, daß dieselben auch auf einen verhältnismäßig großen Raum verteilt durch den Geruch wahrgenommen werden können.

2. FARADAY erhielt Goldblättchen, deren Dicke nur $0 \cdot 5 \times 10^{-6}$ mm betrug; in Anbetracht, daß diese Dicke den Durchschnitt von mindestens einem Atom Gold repräsentieren muß, ergibt sich, daß dieser Durchschnitt unterhalb jener Grenze liegen muß.

3. Man nimmt an, daß die Moleküle eines Gases sich frei in allen Richtungen bewegen können. Infolge dessen müssen die Moleküle sehr häufig gegeneinander anprallen. Nun wird von der Größe der Gasmoleküle auch die Länge des Weges abhängen, welchen sie durchlaufen können, ohne zusammenzustoßen. Diese Weglänge kann — wie in der Physik näher gezeigt wird — aus Messungen der Diffusion, der Wärmeleitung und der inneren Reibung der Gase hergeleitet werden. Ihre Kenntnis wird uns also auch über die Ausdehnung der Moleküle Aufschluß geben können. So war es VAN DER WAALS möglich, zu folgenden Schätzungen zu kommen: Die Anzahl der Moleküle in 1 mm^3 Luft bei 0° und 760 mm Druck wird dargestellt durch eine Zahl von 17 Ziffern; 1 mm^3 Luft wiegt jedoch nur $1 \cdot 3 \times 10^{-6}$ g. Für das Gewicht von 1 Atom Wasserstoff ergab sich ein Wert von der Größenordnung 10^{-21} mg.

Chemische Symbole.

23. Das absolute Gewicht der Atome ist also nur angenähert bekannt. Dagegen ist es auf verschiedenen Wegen, die wir noch näher kennen lernen werden, geglückt, ihr *relatives Gewicht* mit großer Genauigkeit zu bestimmen, d. h. das Gewicht der Atome der übrigen Elemente zu ermitteln, wenn man das eines bestimmten Elementes willkürlich annimmt. Diese relativen Gewichte, welche den Namen *Atomgewichte* führen, werden durch Symbole wiedergegeben, welche von

Berzelius eingeführt wurden und für die Bezeichnung der Verbindungen und die Formulierung chemischer Prozesse von großer Bequemlichkeit sind. Ein solches Symbol gibt nicht nur an, mit welchem Element man zu tun hat, sondern drückt zugleich auch das relative Gewicht eines Atoms aus. Ist das Atomgewicht von Kupfer 63·3, das von Sauerstoff 16, so zeigt das Symbol Cu zugleich 63·3 Gewichtsteile Kupfer, das Symbol O zugleich 16 Gewichtsteile Sauerstoff an. Man hat festgestellt, daß im Kupferoxyd ein Atom Kupfer mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist; das Kupferoxyd wird also durch die Formel CuO wiedergegeben, welche erstens zum Ausdruck bringt, daß es sich um eine Verbindung von Kupfer und Sauerstoff handelt, und zweitens, daß darin 1 Atom Kupfer = 63·3 Gewichtsteile an 1 Atom Sauerstoff = 16 Gewichtsteile gebunden ist. In vielen Verbindungen kommen mehrere Atome desselben Elementes vor; dies drückt man aus, indem man die betreffende Zahl rechts unten an das Symbol anhängt. Die Schwefelsäure z. B. enthält 2 Atome Wasserstoff (H), 1 Atom Schwefel (S) und 4 Atome Sauerstoff (O) im Molekül. Ihre Formel ist also H_2SO_4.

Chemische Vorgänge lassen sich nun mit Hilfe dieser Formeln sehr einfach wiedergeben; die Spaltung von Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Quecksilber durch:

$$HgO = Hg + O,$$

die von chlorsaurem Kalium in Sauerstoff und Kaliumchlorid durch:

$$\underset{\text{Chlorsaures K}}{KClO_3} = \underset{\text{K-chlorid}}{KCl} + 3\,O;$$

die Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure durch:

$$Zn + H_2SO_4 = 2\,H + ZnSO_4.$$

In solchen Gleichungen müssen — zufolge des Gesetzes von der Unzerstörbarkeit der Materie — auf jeder Seite die gleichen Atome und zwar in gleicher Anzahl vorkommen.

Außer den Atomgewichten benutzt man häufig auch Äquivalent- oder Verbindungsgewichte. Hierunter versteht man diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche sich mit *derselben* Gewichtsmenge eines bestimmten Vergleichselementes verbinden können. 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbindet sich z. B. mit 35·5 Gewichtsteilen Chlor und mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff; diese Gewichtsmengen Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff sind einander äquivalent. Das Atomgewicht ist entweder gleich dem Äquivalentgewicht oder gleich einem einfachen Vielfachen desselben.

Stöchiometrische[1] Beobachtungen.

24. Wenn man die Formeln für die Verbindungen kennt — wie man zu dieser Kenntnis kommt, wird uns späterhin noch ein-

[1] Von στοιχεῖον = Element.

gehend beschäftigen — und die Atomgewichte der darin vorkommenden Elemente, ist es sehr leicht, die Gewichtsmengen zu berechnen, welche bei chemischen Vorgängen in Reaktion treten. Ein paar Beispiele werden hinreichen, um dies klar zu machen.

1) Es wird gefragt, wieviel Liter Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck man durch Erhitzen von 1 Kilo Quecksilberoxyd erhalten kann. Das Atomgewicht des Quecksilbers ist 200, das des Sauerstoffs 16. HgO ist also 200 + 16; aus diesen 216 Gewichtsteilen HgO sind durch Erhitzen 16 Gewichtsteile Sauerstoff zu erhalten. Aus 1 Kilo = 1000 g also $\frac{1000 \times 16}{216} = 74 \cdot 07$ g. Da 1 l Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1·4296 g wiegt, haben diese 74·07 das Volumen $\frac{74 \cdot 07}{1 \cdot 4296} = 51 \cdot 8$ l.

2) Wieviel Wasser kann aus dem Wasserstoff gebildet werden, den man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 1 Kilo Zink erhält?

Die Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H;$$

die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser durch:

$$2H + O = H_2O.$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, daß der Wasserstoff, welcher vermittelst 1 Atoms Zink entsteht, 1 Molekül Wasser gibt. Für jedes Atom Zink erhält man also 1 Molekül Wasser. Das Atomgewicht des Zinks ist 65, das Molekulargewicht des Wassers 18. Also entsprechen 65 Gewichtsteile Zink 18 Gewichtsteilen Wasser; 1 Kilo Zink demnach $\frac{1000 \times 18}{65} = 276 \cdot 9$ g.

3) Wieviel Gramm Kaliumchlorat sind nötig, um die Menge Sauerstoff zu liefern, die 500 g Kupfer zu Kupferoxyd oxydieren können?

Hierbei spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$KClO_3 = KCl + 3O \quad \text{und} \quad Cu + O = CuO.$$

Es können also 3 Atome Kupfer oxydiert werden durch den Sauerstoff, der von 1 Molekül chlorsaurem Kalium herstammt; auf 3 Atome Kupfer muß also 1 Molekül chlorsaures Kalium gebraucht werden. Das Molekulargewicht des letzteren ist

$$39 + 35 \cdot 5 + 3 \times 16 = 122 \cdot 5;$$

das Atomgewicht des Kupfers ist 63; auf 63 Gewichtsteile Kupfer müssen also $\frac{122 \cdot 5}{3} = 40 \cdot 8$ g chlorsaures Kalium angewandt werden. Auf 500 g Kupfer also $\frac{500 \times 40 \cdot 8}{63} = 323 \cdot 8$ g chlorsaures Kalium.

In den meisten Fällen werden bei chemischen Berechnungen Grammmoleküle gebraucht, d. h. die Molekulargewichte der Verbindungen in Grammen. Hierfür hat Ostwald die Abkürzung *Mol* vorgeschlagen. Ein „Mol Kupferoxyd" bedeutet also 63 + 16 = 79 g desselben.

Das Molekulargewicht in Milligrammen heißt ein Millimol; ebenso spricht man von Kilomol u. s. w.

Die relativen Atomgewichte der Elemente.

Man pflegt das Atomgewicht des Sauerstoffes zu 16 anzunehmen: die Atomgewichte der übrigen Elemente haben alsdann die Werte, welche in der am Schluß unsres Buches befindlichen Tabelle angegeben sind, worin auch die Werte für H = 1 erwähnt werden.

Daß 16 als Atomgewicht des Sauerstoffes angenommen ist, hat einen historischen Grund. Lange Zeit hindurch ist der Wasserstoff zu 1 angenommen worden; man glaubte, daß das Verhältnis der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff genau gleich 1 : 16 sei. Da nun das Atomgewicht der meisten Elemente aus der Zusammensetzung ihrer Sauerstoffverbindungen bestimmt wird, so war tatsächlich O = 16 und nicht H = 1 die Grundlage. Dies machte jedoch keinen Unterschied, solange das Verhältnis H : O = 1 : 16 als genau galt. Auch als sich später ein anderes Verhältnis ergab (nach neueren Untersuchungen ist das Verhältnis 1 : 15·88 als genau festgestellt anzusehen), war es gleichwohl das einfachste, O = 16 als Basis beizubehalten, da sonst alle Atomgewichte hätten umgerechnet werden müssen, und dies jedesmal notwendig werden würde, sobald eine weitere Verfeinerung der Untersuchungsmethoden in das Verhältnis H : O eine neue Änderung bringt.

Die am Ende des Buches befindliche Atomgewichtstabelle ist von einer Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft zusammengestellt worden. Die Atomgewichte sind in derselben meistens mit soviel Dezimalstellen angegeben, daß die letzte noch als sicher gelten darf. So ist bei den mit zwei Dezimalstellen aufgeführten Atomgewichten nur eine Unsicherheit von 3—6 Einheiten der dritten (hier nicht mitgeteilten) Stelle nach den genauen Bestimmungen von Stas und andern anzunehmen. Bei weniger sicher bestimmten Atomgewichten ist nur eine oder — je nach den Umständen — auch keine Dezimale aufgeführt. Bei den Elementen Antimon, Lanthan und Palladium sind die Mittelwerte aus den zur Zeit besten Bestimmungen angeführt, welche immerhin noch um einige Einheiten der ersten Dezimalstelle auseinander liegen.

Die Zahlen der Tabelle sollen den Rechnungen der analytischen Praxis zu Grunde gelegt werden. Für viele Zwecke genügt es jedoch, abgerundete Zahlen zu benutzen, wie N = 14, Br = 80 u. s. w.

Chlor.

25. Das Chlor kommt im freien Zustand in der Natur nicht vor, da es bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf die verschiedenartigsten Substanzen einwirkt. In Verbindungen kommt es jedoch sehr viel vor. Kochsalz ist eine Verbindung von Natrium und Chlor; auch verschiedene andere Metallchloride werden in der Natur angetroffen.

Chlorgas kann sowohl durch direkte wie indirekte Zerlegung von Chlorverbindungen erhalten werden, nämlich:

1. Durch Zerlegung von Salzsäure (d. h. einer Lösung von Chlorwasserstoff HCl in Wasser) mittels des elektrischen Stromes; an der positiven Elektrode scheidet sich Chlor, an der negativen Wasserstoff ab.

Die indirekte Zersetzung von Chlorverbindungen liefert auch hier die gebräuchlichsten Methoden, das Element zu erhalten. Sie beruhen darauf, daß man den Wasserstoff des Chlorwasserstoffes zu Wasser oxydiert, wodurch das Chlor in Freiheit gesetzt wird.

2. In der Technik und im Laboratorium wird zu diesem Zweck häufig der Braunstein MnO_2 benutzt:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl.$$

Oft gelangt die Salzsäure nicht im freien Zustand zur Verwendung, sondern wird bei der Reaktion selbst aus Schwefelsäure und Kochsalz entwickelt. Es gelten dann die Gleichungen:

$$\text{I.}\quad NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

$$\text{II.}\quad 4HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl.$$

3. Andere häufig angewandte Oxydationsmittel sind Chlorkalk und Kaliumbichromat:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O + 6Cl.$$

4. Auch der Sauerstoff der Luft kann als Oxydationsmittel dienen. Hierfür wird mit Luft gemischter Chlorwasserstoff bei 370—400° über poröse Ziegelsteine geleistet, die mit Kupfersulfatlösung getränkt sind:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Diese Methode, welche unter dem Namen *Deaconprozeß* bekannt ist, findet technische Anwendung; das Kupfersulfat wirkt hier katalytisch.

Bei einer Temperatur von 370—400° tritt ohne Katalysator keine nennenswerte Reaktion zwischen Sauerstoff und Chlorwasserstoff ein. Daß diese dennoch stattfindet, wiewohl sehr langsam verlaufend, läßt sich aus denselben Gründen behaupten, die in 13 für die langsame Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff angeführt sind, da auch hier erst bei höherer Temperatur die Reaktion meßbare Geschwindigkeit erlangt. Der Katalysator verursacht daher nicht eine Reaktion, sondern beschleunigt nur einen schon vor sich gehenden Prozeß. OSTWALD hat seine Wirkung sehr treffend mit derjenigen von Öl auf den Achsen einer Maschine verglichen. Die Maschine läuft dadurch viel leichter, wiewohl die sie bewegende Kraft (einer Feder z. B.), in diesem Fall die chemische Energie, keine Änderung erlitten hat. Auch besteht Analogie darin, daß das Schmiermittel ebensowenig verbraucht wird wie der Katalysator.

26. Physikalische Eigenschaften. Chlor ist ein gelbgrünes Gas[1] von unangenehmem Geruch. Sein spez. Gewicht beträgt 2·45 (Luft = 1) oder 35·45 für Sauerstoff = 16. 1 l Chlor wiegt daher bei 0° und 760 mm Druck 3·208 g. Bei —34° wird es unter gewöhnlichem Druck flüssig und bei — 102° fest und kristallisiert. Seine kritische Temperatur ist 146°. Flüssiges und festes Chlor sind gelb. Chlorgas löst sich in ungefähr $^1/_2$ Volumen Wasser; die wässrige Lösung heißt „Chlorwasser“. Man kann es daher nicht über Wasser auffangen, wohl aber über einer gesättigten Kochsalzlösung, in der es wenig löslich ist. Am bequemsten ist es, ein Gefäß durch Luftverdrängung damit zu füllen; man leitet das Gas auf den Boden; infolge seiner Schwere bleibt es unten und verdrängt die darüber stehende Luft.

27. Chemische Eigenschaften. Chlor vereinigt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit vielen Elementen und wirkt auf viele Verbindungen ein. Wird es in vollkommen reinem Zustand mit dem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt, so vereinigt es sich mit diesem bei Beleuchtung mit direktem Sonnenlicht oder mit elektrischem Bogenlicht unter Explosion. Bei weniger reinem Zustand des Chlors oder im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Vereinigung langsam. Wird eine Wasserstoffflamme in Chlorgas gebracht, so brennt sie weiter unter Bildung von Chlorwasserstoff. Viele Metalle verbinden sich mit dem Chlor unter Feuererscheinung, so z. B. das Kupfer (in der Form von unechtem Blattgold), fein gepulvertes Antimon, geschmolzenes Natrium u. a. Die edlen Metalle sind im allgemeinen schwer in Reaktion zu bringen; durch Chlor werden sie gleichwohl angegriffen und in Chloride (= Chlorverbindungen) verwandelt. Gold z. B. löst sich in Chlorwasser unter Bildung von Goldchlorid.

Auch mit vielen Nichtmetallen vereinigt sich das Chlor leicht; so mit dem Phosphor, welcher darin mit fahler Flamme zu Chlorphosphor verbrennt.

---

[1] Daher sein Name, welcher von χλωρός, gelbgrün, abgeleitet ist.

Die Neigung des Chlors, sich mit Wasserstoff zu verbinden — die sogen. *chemische Verwandtschaft* oder *Affinität* zu diesem — ist so groß, daß das Clor vielen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff entzieht, um sich selbst damit zu vereinigen. Ein mit Terpentinöl getränkter Papierstreifen entzündet sich, wenn er in eine Chloratmosphäre gebracht wird, unter Abscheidung von Kohlenstoff, weil der Wasserstoff des Terpentinöls sich mit dem Chlor verbindet. Eine brennende Kerze brennt in Chlorgas weiter unter Abscheidung von Ruß (Kohlenstoff) und Bildung von Chlorwasserstoff. Leitet man Schwefelwasserstoffgas H_2S in Chlorwasser, so entstehen HCl und Schwefel.



Fig. 14. Langsame Zersetzung des Wassers durch Chlor.

Auch das Wasser wird durch Chlor zersetzt, indem Sauerstoff frei wird.

$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2.$$

Diese Reaktion erfolgt unter dem Einfluß des Sonnenlichtes; sie verläuft jedoch langsam. Ein geeigneter Apparat, um diesen Versuch zu zeigen, ist in Fig. 14 abgebildet. Eine Retorte wird mit verdünntem Chlorwasser gefüllt, umgekehrt und dann dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach einigen Tagen hat sich oben in derselben eine Gasblase angesammelt, die sich bei der Untersuchung mit einem glimmenden Holzspan als Sauerstoff erweist.

Auf dieser Zersetzung des Wassers beruht die bleichende und desinfizierende Wirkung des Chlors und solcher Substanzen, welche Chlor entwickeln. Beim Bleichen werden nämlich Farbstoffe — meist organischer Natur — durch Sauerstoff zu farblosen Körpern oxydiert. Bei der Oxydation werden auch die Bakterien getötet. Der gewöhnliche Luftsauerstoff übt diese Wirkung nicht aus. Lackmus z. B., das in feuchtem Chlorgas schnell entfärbt wird, hält sich vollkommen an der Luft. Die besonders energische Wirkung des Sauerstoffes, welcher durch Chlor aus Wasser entwickelt wird, schreibt man einem besonderen Zustand desselben zu, dem status nascens, worüber später (38) mehr berichtet wird. Vollkommen trockenes Chlorgas hat keine Bleichwirkung.

Wird Wasser mit Chlor bei 0° gesättigt, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $Cl_2 + 8H_2O$, Chlorhydrat, ab. Bei höherer Temperatur zersetzen sich dieselben völlig in Chlor und Wasser.

Chlorwasserstoff.

28. Der Chlorwasserstoff (daß seine Formel HCl ist, wird in 31 bewiesen) ist ein Gas, welches auch im freien Zustand in der Natur vorkommt, so in den Gasen einiger Vulkane; er bildet einen wichtigen, wenn auch nur kleinen Bestandteil des Magensaftes der Menschen und Tiere.

Von seinen Bildungsweisen wurde in **27** bereits die direkte Synthese aus den Elementen angegeben, wie auch, daß er durch Einwirkung von Chlor auf einige Wasserstoffverbindungen entsteht. Umgekehrt kann er auch entstehen durch Einwirkung von Wasserstoff auf einige Chlorverbindungen; Chlorsilber AgCl, Chlorblei $PbCl_2$ u. a. liefern beim Erhitzen im Wasserstoffstrom Metall und Chlorwasserstoff:

$$AgCl + H = Ag + HCl.$$

Die gewöhnliche Darstellungsweise ist die Einwirkung von Kochsalz auf konzentrierte Schwefelsäure.

$$\underset{\text{Kochsalz}}{NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = NaHSO_4 + HCl.$$

Nach dieser Methode wird sowohl in der Technik wie im Laboratorium HCl gewonnen.

Vorstehende Reaktion erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Soll die Schwefelsäure völlig ausgenutzt werden, also der gesamte Wasserstoff der Schwefelsäure mit dem Chlor des Kochsalzes als Chlorwasserstoff entweichen, so muß bei dem Prozeß die Temperatur erhöht werden (vgl. auch **226**).

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

29. Physikalische Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch; seine kritische Temperatur ist 52·3°, der kritische Druck 86 Atmosphären. Flüssiger Chlorwasserstoff kocht bei — 83·7°, fester schmilzt bei — 111·1°. Spez. Gewicht des Gases (Luft = 1) 1·2696. 1 l HCl wiegt also bei 0° und 760 mm Druck 1·6533 g. Das Gas raucht stark an der Luft, indem es mit dem Wasserdampf der letzteren Nebel bildet. Es ist in Wasser sehr löslich; 1 Vol. Wasser kann bei 0° 503 Vol. HCl aufnehmen. Die wäßrige Lösung des Gases führt den Namen *Salzsäure*. Sie wird technisch in sehr großem Maßstab dargestellt (**226**). In Form dieser wäßrigen Lösung wird der Chlorwasserstoff fast ausschließlich verwendet. Die bei 15° gesättigte Lösung enthält 42·9% HCl und hat das spez. Gewicht 1·212; sie raucht stark an der Luft. Die gewöhnliche reine „konzentrierte" oder „rauchende" Salzsäure des Handels hat meist das spez. Gewicht 1·19 und enthält rund 38% HCl.

Der Chlorwasserstoff gehorcht in seinem Verhalten gegen Wasser nicht dem Henryschen Gesetz (**9**); denn seine Löslichkeit in Wasser ist durchaus nicht seinem Druck proportional. Bringt man kleine Mengen mit Wasser zusammen, so werden diese, unabhängig vom Druck, ganz aufgenommen; erst wenn eine große Menge des Gases

in Berührung mit Wasser kommt, zeigt sich eine gewisse Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck, aber auch dann ist von Proportionalität keine Rede. Dieses Verhalten zeigt an, daß irgend eine Änderung mit der Verbindung beim Lösen in Wasser stattgefunden hat: welcher Art dieselbe ist, werden wir bald Gelegenheit haben, zu betrachten.

Die gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser gibt beim Erwärmen HCl ab; bei der Destillation erhält man eine Fraktion, die konstant bei 110° siedet und auf etwa 1 Mol. HCl 8 Mol. H_2O enthält, was einem Gehalt von rund 20% HCl entspricht. Zu einer Lösung von gleicher Konzentration und demselben Siedepunkt gelangt man auch, wenn man eine verdünntere Salzsäure der Destillation unterwirft, indem alsdann zuerst soviel Wasser abdestilliert, bis die vorstehende Konzentration erreicht ist.

30. Die chemischen Eigenschaften vollkommen trockenen Chlorwasserstoffs (auch des verflüssigten) sind ganz andere wie die seiner wäßrigen Lösung. Ersterer wirkt auf Metalle nicht ein und verändert die Farbe von blauem Lackmuspapier nicht. Die wäßrige Lösung dagegen greift Zink, Eisen und andere Metalle energisch an unter Entwicklung von Wasserstoff, und rötet blaues Lackmus. Eine große Anzahl von Substanzen erleiden eine ähnliche Änderung ihrer Eigenschaften, wenn sie mit Wasser zusammentreffen und ihre wäßrigen Lösungen besitzen ungefähr die gleichen Eigenschaften wie die hier für die Salzsäure angegebenen. Die Natur dieser Veränderung soll später (**65**) besprochen werden. Man bezeichnet diese Substanzen, wegen des sauren Geschmackes, welchen ihre wäßrige Lösung oft hat, mit dem gemeinsamen Namen „Säuren". Sie besitzen ein oder mehrere Wasserstoffatome, welche durch Metalle ersetzbar sind; die auf solche Weise entstehenden Metallverbindungen heißen „Salze". Salze können nicht nur entstehen durch direkte Einwirkung des Metalls auf die Säure, sondern auch beim Zusammenbringen von Säuren mit *Basen*. Unter Basen versteht man Verbindungen vom allgemeinen Typus MOH, wo M ein Metall vorstellt. Ihre wäßrige Lösung hat meist laugenartigen Geschmack und färbt rotes Lackmus (**240**, 2) blau. Wenn man Natrium in Wasser wirft, so entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht eine Base, das Natriumhydroxyd:

$$Na + H_2O = NaOH + H.$$

Wird nun dieses Hydroxyd mit Salzsäure zusammengebracht, so bilden sich Kochsalz und Wasser:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Wird eine Säure allgemein mit SH und eine Base mit BOH

bezeichnet, so kann man die Salzbildung aus diesen beiden folgendermaßen formulieren:

$$BOH + HS = BS + H_2O.$$

Eine dritte Bildungsweise der Salze ist die Einwirkung einer Säure auf ein Metalloxyd, z. B.:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

Zinkoxyd Schwefelsäure Zinksulfat

Im allgemeinen bilden für Basen die Metalle, für Säuren die Metalloide die Grundlage.

Wenn Salzsäure zur Lösung eines Silbersalzes (z. B. Silbernitrat) zugegeben wird, so wird letzteres zerlegt entsprechend der Gleichung:

$$AgNO_3 + HCl = HNO_3 + AgCl.$$

Silbernitrat Salpetersäure Silberchlorid

Das unlösliche Chlorsilber scheidet sich dabei als weiße käsige Masse aus. Die Salzsäure hat die Salpetersäure aus ihrem Salz in Freiheit gesetzt. Man kann die Base eines Salzes auch durch eine andere Base frei machen:

$$AgNO_3 + NaOH = AgOH + NaNO_3.$$

Silberhydroxyd Natriumnitrat

Solche Reaktionen nennt man einfache Umsetzungen.

Es kommt auch vor, daß zwei Salze ihre Metalle austauschen, wenn man sie zusammenbringt:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Natriumchlorid

Dann erhält man zwei neue Salze. Eine derartige Reaktion zwischen zwei Salzen wird doppelte Umsetzung genannt.

Wir werden später (**65**, **66**) Gelegenheit haben, die Gesetze kennen zu lernen, welche diese beiden Arten von Umsetzung bestimmen.

Zusammensetzung des Chlorwasserstoffes. Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro.

31. Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffes geht aus folgenden Versuchen hervor.

a) Starke (d. h. mehr als 23 %ige) Salzsäure wird der Elektrolyse unterworfen; bei zweckmäßiger Anordnung des Versuches ergibt sich dann, daß *gleiche Volumina* Wasserstoff und Chlor entwickelt werden.

b) Gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff vereinigen sich völlig



zu Chlorwasserstoff, ohne dafs Chlor oder Wasserstoff unverbraucht zurückbleiben. Dabei entstehen 2 Vol. HCl. In Anbetracht, daß das Gewicht von 1 Vol. Chlor 35·45 ist, wenn man das des Sauerstoffes = 16 setzt, ergibt sich, daß im Chlorwasserstoff 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit 35·45 Gewichtsteilen Chlor verbunden ist.

Zur Elektrolyse von Salzsäure werden gewöhnlich Kohlenstäbe benutzt, weil Platin, das sonst meist Verwendung findet, von Chlor angegriffen wird; auch kann hierfür nicht der Apparat Fig. 11 benützt werden, weil die Löslichkeit des Chlors im Wasser bei zunehmendem Druck viel schneller steigt, als die des Wasserstoffes, und deshalb keine gleichen Volumina beider Gase erhalten werden. Man bedient sich deshalb eines Apparates, den LOTHAR MEYER angegeben hat (Fig. 15), bei welchem die Kompression des Chlors durch eine stets höher steigende Flüssigkeitssäule vermieden wird.

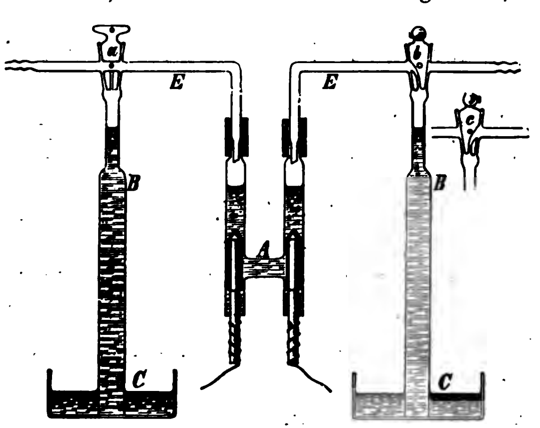


Fig. 15. Elektrolyse der Salzsäure.

In *A* wird Salzsäure elektrolysiert; Wasserstoff und Chlor werden in den Cylindern *B* aufgefangen, die mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt sind (26). Die Gase gelangen hier also unter verminderten Druck.

Daß aus Chlorwasserstoffgas die Hälfte seines Volumens an Wasserstoff erhalten werden kann, läßt sich noch auf andere Weise zeigen. Wenn dasselbe mit Natriumamalgam (einer Lösung von Natrium in Quecksilber) zusammengebracht wird, so verbindet sich das Natrium mit dem Chlor, während Wasserstoff frei wird. Das Volumen desselben wird dann halb so groß gefunden, wie das des angewandten Chlorwasserstoffes.

Wasserstoff und Chlor vereinigen sich also in einem sehr einfachen Volumverhältnis (1 : 1); und das Volumen des gebildeten gasförmigen Produktes steht auch wieder in sehr einfachem Verhältnis zu dem seiner Komponenten (2 : 1 : 1). Bei der Besprechung der Zusammensetzung des Wassers (**19**) bemerkten wir bereits, daß auch Sauerstoff und Wasserstoff sich in einem einfachen Volumverhältnis, nämlich dem von 1 : 2 vereinigen. Daß ferner das Volumen des entstehenden Wasserdampfes ebenfalls zu dem seiner Komponenten in einem einfachen Verhältnis steht, da aus 1 Vol. Sauerstoff + 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Wasserdampf entstehen, ergibt sich, wenn man den Versuch (**19**) bei einer Temperatur von über 100° ausführt, bei welcher der Wasserdampf nicht zu Wasser kondensiert wird.

Zu diesem Zwecke dient folgende Vorrichtung. In dem geschlossenen

Schenkel *B* des U-Rohres ist Knallgas über Quecksilber abgesperrt. *B* ist umgeben von einem Glasmantel, durch welchen die Dämpfe von kochendem Amylalkohol strömen (in *A* entwickelt), deren Temperatur ca. 130° ist. Die entweichenden Dämpfe werden in *C* kondensiert. Läßt man nun, nachdem das Knallgas diese Temperatur angenommen hat, den Induktionsfunken hindurchschlagen, so zeigt sich, daß das Volumen des Wasserdampfes $^2/_3$ von dem des Knallgases ist.

Was im Vorstehenden für Chlorwasserstoff und für Wasser dargetan ist, gilt allgemein. Gasförmige Elemente verbinden sich in einfachen Volumverhältnissen, und die entstehenden Produkte haben — in Gasform — ein Volumen, das

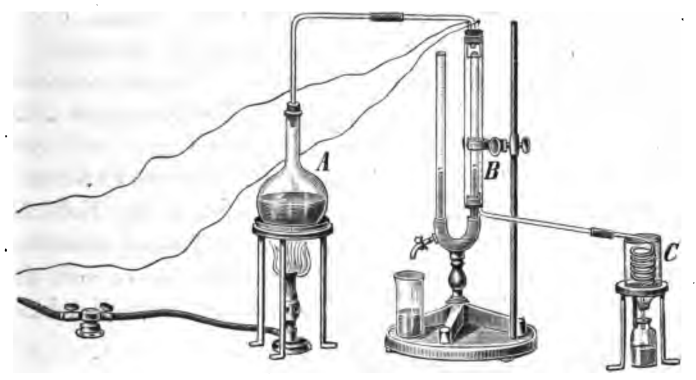


Fig. 16. Bestimmung des Volumverhältnisses von Wasserdampf zu dem seiner Komponenten (H und O).

seinerseits in einem einfachen Verhältnis zu dem der Komponenten steht. Dieses Gesetz ist von Gay-Lussac im Jahre 1808 entdeckt worden.

Es führt, in Verbindung mit der Atomtheorie von Dalton, zu sehr wichtigen Schlüssen. Um dies einzusehen, wollen wir annehmen, daß die Formel des Chlorwasserstoffes HCl sei, mit anderen Worten, daß ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor vereinigt sei. Da sich auch ein Vol. Wasserstoff mit einem Vol. Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt, so folgt aus der gemachten Annahme, daß in diesen gleichen Volumina Chlor und Wasserstoff gleichviel Atome zugegen sind.

Wäre die Formel eine andere, z. B. H_nCl_m, so würde die Anzahl Atome in den gleichen Volumina H und Cl zu einander im Verhältnis n : m stehen.

Bei der Synthese des Wassers liefern 2 Volumina Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserdampf. Ist die Formel des Wassers $H_{2n}O_p$, so würden in gleichen Volumina Wasserstoff und Sauerstoff die Anzahl Atome zueinander im Verhältnis n : p stehen.

Hieraus folgt, daß man bei Kenntnis des Verhältnisses der Anzahl Atome, die in gleichen Gasvolumina anwesend sind, die Formel ihrer Verbindungen kennen wird, wofern man nur weiß, in welchem Volumenverhältnis sie sich vereinigt haben.

Hinsichtlich dieser Anzahl der in gleichen Gasvolumina vorhandenen Atome befand man sich anfangs im unklaren. Durch das völlig gleiche Verhalten der Gase bei Druck- und Temperaturänderungen war die einfache Annahme, daß sie für alle Gase gleich sein sollte, wohl gerechtfertigt; doch sie erwies sich schon bald als unhaltbar. Bei der Synthese des Wassers geben ja 3 Vol. (2 Wasserstoff + 1 Sauerstoff) 2 Vol. Wasserdampf; die Anzahl der Atome pro Volumeinheit mußte also für Wasserdampf notwendig anders sein, als für die unverbundenen Elemente. Dagegen verschwanden alle Schwierigkeiten durch eine Hypothese, die Avogrado 1811 aussprach, daß in gleichen Volumina aller Gase bei gleicher Temperatur und Druck gleichviel *Moleküle* vorhanden seien.

Avogadro nimmt nämlich weiter an, daß die Moleküle von Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor u. s. w. aus zwei Atomen bestehen. Mit der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor verhält es sich dann so: Aus einem Molekül von beiden entstehen zwei Moleküle HCl:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{H_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{Cl_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2HCl.}$$

Die Gesamtzahl der Moleküle ist also nach der Vereinigung dieselbe geblieben und da auch das Gesamtvolumen keine Veränderung erlitten hat, sind wiederum in jedem der 2 Volumina HCl ebenso viel Moleküle anwesend, wie in jedem der beiden Volumina Wasserstoff und Chlor.

Bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff hat man:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2O.}$$

Jedes Molekül Sauerstoff hat sich in seine zwei Atome gespalten, die sich mit je zwei Wasserstoffatomen vereinigen. Die Anzahl der Moleküle Wasser wird daher doppelt so groß, als die des Sauerstoffes und gleich denen des Wasserstoffes; aber da das Volumen des Wasserdampfes auch doppelt so groß ist, als das des Sauerstoffes, müssen in gleichen Volumina wieder ebensoviel Wassermoleküle wie Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle sein.

32. Hieraus geht hervor, daß Avogadros Hypothese nach zwei Richtungen hin von Wichtigkeit ist: 1) indem sie uns das Mittel an die Hand gibt, die relativen Gewichte der Moleküle gasförmiger Stoffe kennen zu lernen; 2) indem sie uns in Stand setzt, eine Vor-

stellung davon zu gewinnen, wie viele Atome in den Molekülen vorhanden sind.

Betrachten wir beide Punkte näher. Zu 1) Da in gleichen Volumina von Gasen unter gleichen Umständen gleichviel *Moleküle* vorhanden sind, gibt das Verhältnis der Gewichte dieser Volumina zugleich das der Molekulargewichte. Wenn das spez. Gewicht des Wasserdampfes 9 ist in Bezug auf Wasserstoff als Einheit, und das des Chlorwasserstoffes 18·25, so ist das Verhältnis der Molekulargewichte von Wasser und Chlorwasserstoff = 9 : 18·25. Die Bestimmung des spez. Gewichtes der Gase und Dämpfe, *der Dampfdichte,* ist daher für die Chemie von der größten Bedeutung.

Das spez. Gewicht gasförmiger Stoffe wird so bestimmt, daß ein Glaskolben zuerst luftleer, sodann mit dem Gas gefüllt gewogen wird, mit allen Vorsichtsmaßregeln, welche in der Physik bei solchen Bestimmungen vorgeschrieben sind.

Für die Bestimmung der Dampfdichte von bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen oder festen Verbindungen sind von A. W. Hofmann und von V. Meyer Methoden ausgearbeitet worden, welche gestatten, diese Bestimmungen schnell und bequem auszuführen. Dieselben sind in der „Org. Ch.“ *11* näher beschrieben.

Zu 2) Um einzusehen, daß Avogadros Hypothese Aufschluß geben kann über die Anzahl der Atome, welche in den Molekülen der Elemente und der Verbindungen vorhanden sind, kommen wir auf das Beispiel der Bildung von Chlorwasserstoff aus den Elementen zurück. 1 Vol. Wasserstoff vereinigt sich mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff. Nach dem genannten Gesetz müssen nun in jedem der 2 Vol. Chlorwasserstoff ebensoviel Moleküle zugegen sein, wie Moleküle Wasserstoff und Chlor vorhanden waren. Dies ist nur dann möglich, wenn sich die Moleküle Chlor und Wasserstoff in zwei gleiche Teile gespalten haben. Denn wenn das Chlor- und das Wasserstoffmolekül nur aus einem Atom bestände, so könnte zufolge dem Gesetz von Avogadro das Volumen des Chlorwasserstoffes nicht das doppelte von dem der Elemente, sondern müßte ihm gleich sein. Hieraus geht hervor, daß in dem Chlor- und dem Wasserstoffmolekül eine gerade Anzahl von Atomen zugegen sein muß; ob diese Anzahl zwei ist, wie Avogadro annahm, kann offenbar noch nicht entschieden werden; wir werden die Wasserstoff- und Chlormoleküle also wiedergeben durch H_{2x} und Cl_{2y}. Zu dem gleichen Schluß kommt man hinsichtlich des Sauerstoffmoleküles auf Grund der Synthese des Wassers. Denn dabei vereinigen sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf. In jedem dieser 2 Vol. Wasserdampf müssen nach dem Gesetz von



Avogadro ebensoviel Moleküle zugegen sein, wie in dem einen Volumen Sauerstoff. Dies ist wiederum nur dann möglich, wenn das Sauerstoffmolekül sich in zwei gleiche Teile gespalten hat, die sich jeder mit einem Molekül Wasserstoff vereinigt haben, so daß wir für das Wasser die Formel $H_{2x}O_z$ erhalten, und für das Molekül des Sauerstoffes O_{2z}.

33. Die Formeln für Chlorwasserstoff, Wasser und für die Moleküle des Wasserstoffes, Chlors und Sauerstoffes werden nun vollständig bekannt sein, wenn man die Größen x, y und z kennt. Zu diesen Werten gelangt man allgemein auf folgendem Wege. x muß mindestens $= 1$ sein; ist dies der Fall, so wird das Molekül des Wasserstoffes H_2. Weniger Atome kann es, wie die Synthese des Chlorwasserstoffes zeigt, nicht enthalten. Man bestimme nun bei einer Reihe von Wasserstoffverbindungen die Dampfdichte gegenüber der des Wasserstoffes; hieraus lernt man ihr Molekulargewicht bezogen auf das Wasserstoffmolekül als Einheit kennen. Darauf analysiere man diese Verbindungen und berechne, wieviel Wasserstoff in dem auf dieser Grundlage angenommenen Molekulargewicht zugegen ist; dann wird sich ergeben, daß darin niemals eine kleinere Menge auftritt, als die Hälfte derjenigen Menge Wasserstoff, welche ein Molekül des letzteren enthält. Da also in keiner Verbindung weniger Wasserstoff vorkommt, als ein halbes Molekül, so muß das Atomgewicht des Wasserstoffes die Hälfte des Molekulargewichtes sein, d. h. das Wasserstoffmolekül hat die Formel H_2. Auf analoge Weise kommt man zu dem Resultat, daß das Molekül des Sauerstoffes O_2, das des Chlors Cl_2 ist, also x, y und z sämtlich $= 1$ sind.

Beispiele. a) 1 l Chlorwasserstoff wiegt 18·25, wenn 1 l Wasserstoff 1 wiegt. Nun sind in 18·25 Gewichtsteilen Salzsäuregas 0·5 Gewichtsteile Wasserstoff enthalten, wie aus seiner Analyse (**31**, b) hervorgeht; im Salzsäuregas ist also pro Volumeinheit (Molekül) die halbe Gewichtsmenge Wasserstoff anwesend wie in einem Molekül des letzteren.

b) 1 l Wasserdampf wiegt 9, wenn 1 l Wasserstoff 1 wiegt. Nun bestehen 9 Gewichtsteile Wasser — zufolge Analyse und Synthese — aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 8 Gewichtsteilen Sauerstoff. Die Gewichtsmenge Wasserstoff, die ein Molekül Wasser enthält, ist also gleich der eines Moleküls Wasserstoff. Die Gewichtsmenge Sauerstoff, die pro Volumeinheit (Molekül) im Wasser anwesend ist, ist jedoch nur die Hälfte von einem Molekül Sauerstoff; denn 1 l Sauerstoff wiegt 16, wenn das gleiche Volumen Wasserstoff 1 wiegt.

Regeln für die Bestimmung des Molekular- und Atomgewichtes.

34. Wenn das Atomgewicht des Wasserstoffes als Einheit angenommen wird, so ist das Molekulargewicht desselben = 2. Ist das spez. Gewicht eines anderen Gases bezogen auf Wasserstoff a, so wiegen seine Moleküle a-mal soviel wie die des Wasserstoffes, so daß das Molekulargewicht dieses Gases $= 2a$ wird. Man hat also für die Bestimmung des Molekulargewichtes die folgende Regel: *Man bestimme die Dampfdichte der Verbindung bezogen auf Wasserstoff und multipliziere die gefundene Zahl mit 2; das Produkt ist das Molekulargewicht.*

Für die Bestimmung des Atomgewichtes gilt nach **33**: *Man bestimmt die Zusammensetzung der molekularen Gewichtsmenge von einer möglichst großen Anzahl von Verbindungen dieses Elementes; die kleinste Menge desselben, die gefunden wird, ist sein Atomgewicht.*

35. Die Hypothese Avogadros hat vom physikalischen Standpunkt Bestätigung gefunden; sie ist gegenwärtig eines der Hauptgesetze der Chemie und Physik.

Welche physikalischen Gründe u. a. für sie anzuführen sind, mag hier kurz angegeben werden.

Die Moleküle der Körper, sowohl der festen wie der flüssigen und gasförmigen, befinden sich in fortgesetzter Bewegung, deren Intensität mit der Temperatur zu- und abnimmt. Bei verschiedenen Körpern von gleicher Temperatur muß eine bestimmte Beziehung zwischen der Intensität ihrer molekularen Bewegungen bestehen. Bei gasförmigen Körpern (22, 3) ist es gelungen, diese Beziehung aus der Theorie abzuleiten; man hat dargetan, daß bei gleicher Temperatur in allen Gasen die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls gleich groß ist.

Der Druck, den ein Gas gegen die Wände seines Behälters ausübt, wird verursacht durch den Anprall der Moleküle. Nennen wir die Anzahl Moleküle, die in einem Volumen des Gases anwesend sind, n, ihre Masse m und ihre mittlere Geschwindigkeit u. Man sieht dann leicht ein, daß der Gasdruck mit n und m proportional sein muß; denn je mehr und je größere Moleküle gegen die Wand anprallen, desto größer der Druck; dieser ist ferner mit u^2 proportional, und dies wird begreiflich, wenn man bedenkt, daß bei Vermehrung der Geschwindigkeit die einschließenden Wände von den hin- und hergehenden Molekülen mehr Stöße erfahren und daß obendrein jeder Stoß heftiger wird. Der Gasdruck ist also proportional dem Produkt $n m u^2$; die Theorie lehrt, das $p = \frac{1}{3} n m u^2$, also $n = \frac{3p}{m u^2}$ ist.

In diesem Ausdruck ist $m u^2$ das Doppelte von der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, die bei der gleichen Temperatur für alle Gase gleich ist. Wird nun auch p für die verschiedenen Gase gleich gewählt, dann ist auch $\frac{3p}{m u^2}$, also n, die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, für alle Gase gleich groß.



Ozon.

36. van Marum hat bereits 1785 beobachtet, daß Sauerstoff, beim Durchschlagen von elektrischen Funken einen eigenartigen „knoblauchartigen“ Geruch annimmt und eine spiegelnde Quecksilberfläche sofort blind macht. Diese Erscheinung hat Schönbein (1840) genauer untersucht und als Ursache derselben die Bildung eines eigentümlichen Körpers erkannt, den er Ozon nannte. Derselbe hat sich als in einem besonderen Zustand befindlicher Sauerstoff erwiesen. Daß er in der Tat nur aus Sauerstoff besteht, ergibt sich daraus, daß er aus vollkommen reinem trocknen Sauerstoff durch elektrische Entladungen, z. B. durch Induktionsfunken, erhalten werden kann. Die Menge Ozon, welche hierbei entsteht, ist jedoch gering; größer ist sie, wenn man Sauerstoff dunklen elektrischen Entladungen aussetzt. Dies ist eine der besten Methoden, um Ozon zu erhalten; sie liefert jedoch im günstigsten Falle nur 5·6 %. Fig. 17 stellt einen hierfür geeigneten Apparat dar.

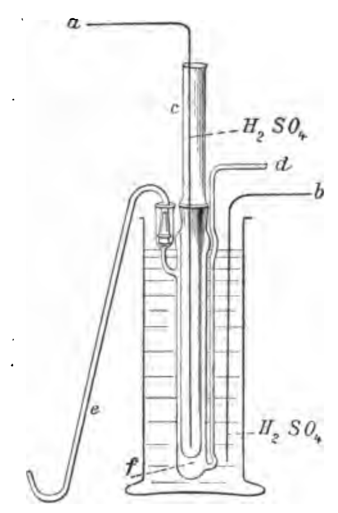


Fig. 17. Darstellung von Ozon.

Das weite Rohr *f* mit dem Zuleitungsrohr *d* und Ableitungsrohr *e* befindet sich in einem Gefäß mit Schwefelsäure, in welche ein Poldraht *b* des Induktoriums einmündet. Der andere Draht *a* desselben taucht in ein Rohr *c*, welches konzentrisch in *f* eingesetzt ist und es fast ganz ausfüllt. Dieses Rohr *c* enthält ebenfalls Schwefelsäure. Die dunkle Entladung zwischen den zwei Schwefelsäuremengen passiert sohin eine dünne Sauerstoffschicht und wirkt daher kräftig ozonisierend.

Ozon entsteht bei manchen Reaktionen, so bei der langsamen Oxydation feuchten Phosphors; ferner in geringer Menge, wenn Wasserstoff in einer Sauerstoffatmosphäre verbrennt; der Sauerstoff, welcher durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, ist stets ozonhaltig; beim Zusammenbringen von Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure tritt durch die Zersetzung der in Freiheit gesetzten Übermangansäure Ozon auf u. s. w. (siehe auch **52**).

Physikalische Eigenschaften. Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von eigenartigem Geruch und in dicker Schicht

blau. Durch langsame Komprimierung (langsam, um Erwärmung zu vermeiden, welche Zersetzung bewirkt) bei niedriger Temperatur oder durch Abkühlung mit verdunstendem flüssigen Sauerstoff, kann man das Ozon zu einer indigoblauen Flüssigkeit verdichten, welche durch fraktionierte Destillation vom niedriger siedenden Sauerstoff ziemlich befreit werden kann. Ozon kocht unter normalem Druck bei — 119°.

Chemische Eigenschaften. Ozon ist vor allem charakterisiert durch seine Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig oxydierend zu wirken, vornehmlich in feuchtem Zustande. Phosphor, Schwefel, Arsen werden zu Phosphorsäure, Schwefelsäure, Arsensäure, Ammoniak zu Salpetersäure oxydiert; Silber und Blei werden in Superoxyde verwandelt; aus einer Lösung von Jodkalium wird Jod abgeschieden:

$$2\,KJ + H_2O + O = 2\,KOH + 2\,J.$$

Organische Stoffe werden kräftig oxydiert: die Apparate, in denen sich Ozon befindet, dürfen keine Kautschukverbindungen haben, da diese rasch zerstört werden. Farbstofflösungen wie Indigo und Lackmus werden entfärbt (durch Oxydation).

Ozon ist ein höchst wirksames Mittel zur Vernichtung von Mikro-Organismen und wird deshalb mit Erfolg zum Sterilisieren von Trinkwasser benutzt.

Der Nachweis des Ozons besonders in kleinen Mengen, welche den charakteristischen Geruch nicht mehr wahrzunehmen gestatten, ist deshalb schwierig, weil eine Anzahl anderer Oxydantien, z. B. Chlor und Brom bei Gegenwart von Wasser, ferner Stickstoffoxyde, Wasserstoffsuperoxyd, die gleichen Reaktionen geben, und man sich daher zuvor von ihrer Abwesenheit überzeugen muß. Auf Ozon prüft man meistens so, daß man Streifen Filtrierpapier mit dem betreffenden Reagens tränkt und in das zu untersuchende Gas hineinhängt. Als solche Reagentien dienen z. B. Bleisulfid und Thalliumoxydulhydrat, welche man auf die Papierstreifen in der Weise aufträgt, daß man diese zuerst mit einer verdünnten Lösung von Bleiacetat bezw. Thallonitrat befeuchtet und darauf mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniakgas behandelt. Das schwarze Bleisulfid wird durch Ozon weiß, indem sich Bleisulfat, das weiße Thalliumhydroxydul wird braun, indem sich Thallihydroxyd bildet. Doch treten diese Farbenänderungen auch mit anderen Oxydantien ein. Charakteristisch für das Ozon ist die Farbenänderung, welche eine organische Verbindung, das Tetramethyldiparadiamidodiphenylmethan, in essigsaurer Lösung durch dasselbe erleidet. Diese wird nämlich dabei violett, während sie mit Stickstoffdioxyd strohgelb, mit Chlor und Brom tiefblau wird und mit Wasserstoffsuperoxyd keine Färbung gibt.

Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, durch Erhitzen wird es jedoch leicht in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt; in Wasser ist es ein wenig löslich. Es scheint in sehr kleinen Mengen in der atmosphärischen Luft vorzukommen.

37. Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Ozons ist etwas schwierig, weil es noch nicht gelungen ist, diesen Stoff ohne Beimischung von gewöhnlichem Sauerstoff zu erhalten. Daher ward zur Feststellung desselben folgendes Verfahren eingeschlagen. Ein gläsernes Gefäß mit zwei Hähnen wird mit reinem Sauerstoff gefüllt und gewogen; darauf geschieht Gleiches bei derselben Temperatur und demselben Druck mit Ozon enthaltendem Sauerstoff. Der letztere wiegt mehr, nehmen wir a mg an. Diese Gewichtserhöhung wird dadurch veranlaßt, daß darin Moleküle Sauerstoff durch eine ebenso große Anzahl Moleküle Ozon ersetzt worden sind.

Das Volumen, das das Ozon in dem Sauerstoff einnimmt, kann mit Hilfe von Terpentin, welches das Ozon absorbiert, ermittelt werden. Dieses Volumen sei $v \cdot$ cm³.

Das Gewicht des Ozons in v cm³ muß nun gleich sein dem Gewicht von einem Volumen v Sauerstoff $+ a$ und folglich betragen $(v \times 1{\cdot}43 + a)$ mg, weil 1 cm³ Sauerstoff bei 0° und 760 mm 1·43 mg wiegt. Das Gewicht g von 1 cm³ Ozon ist daher

$$g = \frac{v \times 1{\cdot}43 + a}{v}.$$

Bei einem seiner Versuche fand Ladenburg $a = 16{\cdot}3$ mg und $v = 26{\cdot}0$ cm³, woraus $g = 2{\cdot}06$ mg folgt.

1 cm³ Ozon wiegt folglich $\frac{2{\cdot}06}{1{\cdot}43} = 1{\cdot}45$ mal soviel als ein gleiches Volumen Sauerstoff, d. h. fast $1^1/_2$ mal soviel. Wenn das Molekül Sauerstoff O_2 ist, muß daher das des Ozons durch O_3 ausgedrückt werden.

Bei der Oxydation durch Ozon bleibt das Volumen des ozonhaltigen Gases unverändert; nur das dritte Atom in O_3 wirkt also oxydierend, nicht alle drei Sauerstoffatome des Moleküls.

In dem Ozon lernten wir Sauerstoff kennen, der von dem gewöhnlichen verschieden ist. Diese Erscheinung kennt man auch bei anderen Elementen; sie heißt *Allotropie*.

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

38. Diese Verbindung, bisweilen auch Hydroperoxyd genannt, wird gewöhnlich so dargestellt, daß man Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt:

$$\underset{\text{Baryumsuperoxyd}}{BaO_2 + H_2SO_4} = \underset{\text{unlöslich}}{BaSO_4} + H_2O_2.$$

Man trägt feingepulvertes Baryumsuperoxyd in die verdünnte Säure ein und erhält dadurch eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Da das Baryumsuperoxyd stets Spuren von Eisen, Mangan, Aluminium und anderen Oxyden enthält, die beim Konzentrieren Zersetzung bewirken, müssen diese entfernt werden, was am besten durch Zusatz von ein wenig Barytwasser geschieht, wodurch sie gefällt werden. Man filtriert ab, fällt den überschüssigen Baryt mit verdünnter Schwefelsäure genau aus und kann nun durch Eindampfen die wäßrige Lösung konzentrieren. Um das Wasserstoffsuperoxyd wasserfrei zu erhalten, wird es im Vakuum fraktioniert. Thénard, der Entdecker dieser Verbindung, konzentrierte die wäßrige Lösung, indem er sie ins Vakuum über konzentrierte Schwefelsäure setzte.

Wasserstoffsuperoxyd entsteht noch bei vielen anderen Reaktionen, z. B. neben Ozon (36) bei der langsamen Oxydation des Phosphors, ferner bei der Verbrennung von Wasserstoff. Richtet man eine kleine Wasserstofflamme gegen ein Stück Eis, welches sich auf einem Trichter befindet, so kann man in dem ablaufenden Schmelzwasser bald H_2O_2 nachweisen.

In vielen Fällen ist die Bildung der Verbindung konstatiert, wenn Wasserstoff im status nascendi mit Sauerstoffmolekülen zusammentrifft. Man stellt sich nämlich vor, daß in dem Augenblick, wo der Wasserstoff aus einer Verbindung frei wird, seine Atome sich noch nicht zu Molekülen vereinigt haben, so daß dann diese einzelnen besonders starke Reaktionsfähigkeit besitzen. (Dies ist überhaupt die Auffassung des status nascendi.) So sind von Traube folgende Fälle der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet worden. Zinkspäne geben beim Schütteln mit Wasser und Sauerstoff oder Luft H_2O_2, weil das Zink mit dem Wasser ein wenig Wasserstoff entwickelt, der sich mit dem Sauerstoff vereinigt. Palladiumwasserstoff mit Wasser und Luft zusammengebracht, verhält sich ebenso. Viele Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen geben beim Schütteln mit Luft und verdünnter Schwefelsäure H_2O_2 (Erklärung hierfür wie oben bei Zink und Wasser). Endlich entsteht H_2O_2, wenn bei der Elektrolyse des Wassers über die negative Elektrode (an welcher sich der Wasserstoff entwickelt) ein Luft- oder besser Sauerstoffstrom hinstreicht.

Auch bei der Oxydation organischer Verbindungen ist in einigen Fällen nachgewiesen, daß dabei Wasserstoffsuperoxyd entsteht in einer Menge, welche dem ganzen Betrag des verbrauchten Sauerstoffes entspricht („Org. Ch.“ *382. 399*).

Die Tatsache, daß bei vielen Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd auftritt, hat zu der Vermutung geführt, daß dieses bei Oxydationsvorgängen stets eine Rolle spiele, derart, daß zuerst Wasserstoffsuperoxyd entstehe, welches dann durch Abgabe von Sauerstoff die Oxydation bewirke. Nach dieser Auffassung sollte eine Oxydation nicht möglich sein, wenn kein Wasser oder keine Wasser-



stoffverbindung zugegen ist. In der Tat ist festgestellt worden, daß bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit häufig keine Verbindung mit Sauerstoff zu stande kommt. Ein Stück Phosphor z. B., welches sich in feuchter Luft bereits bei ziemlich niedriger Temperatur entzündet, kann in einer Atmosphäre von Sauerstoff, wenn derselbe durch Phosphorpentoxyd getrocknet ist, auf 150° erhitzt werden, ohne sich zu entzünden. Kohlenoxyd CO verbrennt in trocknem Sauerstoff viel schwieriger, als in feuchtem (187). Eine Röhre, welche mit sehr sorgfältig getrocknetem Knallgas gefüllt ist, kann auf Rotglut erhitzt werden, ohne daß Explosion eintritt. Aber gerade die Tatsache, daß die Verbrennung auch in trocknem Sauerstoff doch wirklich erfolgt, spricht gegen die vorerwähnte Annahme. Hiergegen läßt sich freilich einwenden, daß es niemals gelingt, jede Spur von Feuchtigkeit fernzuhalten; ein Molekül Wasser würde für das Zustandekommen der Reaktion genügen und die Verzögerung der Reaktionen bei Anwendung von möglichst trocknem Sauerstoff wäre daraus zu erklären, daß nur äußerst geringe Spuren von Wasser zugegen sind.

Physikalische Eigenschaften. In reinem wasserfreien Zustand ist Wasserstoffsuperoxyd eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1·4584 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. (Eine so berechnete Dichte bezeichnet man mit d_4^0.) Bei starker Abkühlung kristallisiert es und schmilzt wieder bei −2°.

Chemische Eigenschaften. Wenn die wäßrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von Verunreinigungen vollkommen frei ist, namentlich frei von darin schwebenden festen Partikelchen, ist sie beständig und kann im Vakuum destilliert werden. Zu Anfang geht dabei fast nur Wasser über. Durch fraktionierte Destillation des Rückstandes läßt sich Hydroperoxyd in reinem wasserfreien Zustand darstellen. Auch so ist es beständig; in unreinem Zustand zersetzt es sich jedoch ziemlich schnell in Wasser und Sauerstoff, auch in verdünnter Lösung, wobei es jedoch gegen Spuren von Säuren beständiger ist als gegen Basen. Bemerkenswert ist auch, daß es in Berührung mit pulverförmigen Stoffen sich schnell zersetzt, anscheinend ohne auf dieselben einzuwirken. Fein verteiltes Silber, Gold, Platin (Platinschwarz), Braunstein zersetzen es unter Aufbrausen (infolge Entweichens von Sauerstoff). Selbst rauhe Oberflächen wirken zersetzend; Brühl beobachtete z. B., daß eine konzentrierte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd auf Mattglas gegossen, Sauerstoff entwickelte. Auch durch Erhitzen wird es in Wasser und Sauerstoff gespalten, bei konzentrierten Präparaten unter Explosion.

Weiter sind vom chemischen Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds seine Oxydationswirkungen hervorzuheben. Dieselben verlaufen stets so, daß Wasser entsteht und das eine Sauerstoffatom, welches dadurch frei wird, oxydierend wirkt. Bleisulfid PbS wird durch eine verdünnte Lösung von H_2O_2 zu Bleisulfat $PbSO_4$ oxydiert; aus Schwefelwasserstoff H_2S wird Schwefel abgeschieden und

Wasser gebildet. Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ werden aus ihren Lösungen durch verdünntes H_2O_2 als Peroxyde von der allgemeinen Formel $MO_2\,n\cdot aq$[1] gefällt. Die farblose Lösung von Titandioxyd TiO_2 in konzentrierter Schwefelsäure wird orangerot, durch Spuren von H_2O_2 zitronengelb gefärbt, infolge Bildung des gelben TiO_3. Dies ist eine empfindliche Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd. Als solche dienen auch noch die folgenden Oxydationsvorgänge. Mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung wird durch H_2O_2 sofort gebläut, wenn man ein wenig Ferrosulfat $FeSO_4$ zusetzt.

Das Ferrosulfat überträgt den wirksamen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds auf das Jodkalium. Hierbei werden zwei Atome Jod freigemacht, während zugleich das Ferrosulfat in Ferriverbindung übergeht. Wahrscheinlich entsteht dabei primär ein höheres Oxyd des Eisens.

Eine charakteristische Reaktion ist folgende: Chromsäurelösung (H_2CrO_4) gibt beim Schütteln mit H_2O_2 ein höheres Oxyd (vermutlich Cr_2O_7), welches sich in Wasser mit blauer Farbe löst und beim Schütteln mit Äther von diesem aufgenommen wird. Diese Reaktion ist jedoch nicht so empfindlich wie die beiden zuerst genannten.

Eine dritte Art der chemischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds pflegt man als auf seinem Reduktionsvermögen beruhend zu bezeichnen. Bringt man Silberoxyd in eine Lösung von H_2O_2, so entsteht eine heftige Sauerstoffentwicklung, während zugleich Wasser und metallisches Silber entstehen. Läßt man eine Lösung von Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten H_2O_2-Lösung zufließen, so wird sie unter Aufbrausen entfärbt, indem Sauerstoff entweicht:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Das braune Bleisuperoxyd PbO_2 wird zu rotgelbem Bleioxyd PbO reduziert.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd liefern Wasser und Sauerstoff; in verdünntem Zustand können sie jedoch nebeneinander bestehen.

Hierher gehört auch eine Reaktion des H_2O_2, welche an Empfindlichkeit die oben angeführten noch übertrifft. Ein Gemisch der Lösung von Eisenchlorid und rotem Blutlaugensalz hat braunrote Farbe. Wird hierzu H_2O_2 hinzugefügt, so scheidet sich Berliner Blau ab; durch Spuren von H_2O_2 wird die Flüssigkeit grün gefärbt. Die Reaktion versagt jedoch bei Gegenwart von freier Säure.

Daß ein so kräftig oxydierend wirkender Stoff wie H_2O_2 auch reduzierend wirken kann, läßt sich folgendermaßen erklären. Das eine seiner beiden Sauerstoffatome ist lose gebunden, wie daraus hervorgeht, daß es so leicht abgegeben wird. Nun besitzen alle die

[1] aq (von aqua), häufig gebrauchte Abkürzung für 1 Mol. H_2O.

Stoffe, welche durch H_2O_2 reduziert werden, ebenfalls **ein** lose gebundenes Sauerstoffatom; Silberoxyd, Kaliumpermanganat, Ozon u. s. w. geben ihren Sauerstoff bereits bei ziemlich niedriger Temperatur ab. Es ist daher möglich, daß die gegenseitige Anziehung der Sauerstoffatome, welche sie zu Molekülen vereinigt, stärker ist als die Kraft, durch welche sie einerseits in H_2O_2, anderseits in den vorerwähnten Sauerstoffverbindungen festgehalten werden.

Anwendungen des Wasserstoffsuperoxyds. Es wird unter anderem angewendet, um durch Alter dunkelgewordenen Gemälden ihre ursprünglichen Farben zurückzugeben; das Dunkelwerden beruht nämlich in vielen Fällen auf dem Übergang von Bleiweiß in schwarzes Schwefelblei; letzteres wird durch H_2O_2 zu weißem Bleisulfat oxydiert. Ferner findet das Wasserstoffsuperoxyd Anwendung als Bleichmittel für Elfenbein, Seide, Straußenfedern und Schwämme. Auch in der Analyse wird es vielfach benutzt. Für therapeutische Zwecke ist ein 30%iges Wasserstoffsuperoxyd im Handel, welches vollkommen rein ist, und durch Vakuumdestillation aus einer verdünnteren Lösung dargestellt wird. Die Konzentration einer Lösung von H_2O_2 wird oft durch Angabe des Volumens Sauerstoff, die dieselbe zu liefern vermag, bezeichnet; gewöhnlich beträgt dies 10 Volumina, ca. 3% H_2O_2 entsprechend.

39. Die Zusammensetzung des Wasserstoffsuperoxyds ist bereits 1818 von Thénard ermittelt worden. Letzterer brachte Wasserstoffsuperoxyd, das im Vakuum konzentriert war, in abgewogener Menge (in einem Fläschchen) über Quecksilber in eine graduierte Barometerröhre. Das Fläschchen wurde dann zerbrochen und sein Inhalt durch Erhitzen der Röhre von außen oder durch Aufsteigenlassen von feinem Braunsteinpulver zersetzt. Hierbei ergab sich, daß sehr nahe 17 Gewichtsteile Wasserstoffsuperoxyd, unter Bildung von Wasser, 8 Gewichtsteile Sauerstoff entwickeln. 1 Atom Sauerstoff (16 Gewichtsteile) wird also von 34 Gewichtsteilen des Wasserstoffsuperoxyds abgegeben, welches letztere hierbei selbst in 18 Gewichtsteile Wasser übergeht oder anders ausgedrückt: Wasserstoffsuperoxyd ist 1 Mol. H_2O + 1 Atom O. Im Wasserstoffsuperoxyd ist also auf ein Atom Wasserstoff ein Atom Sauerstoff anwesend. Seine einfachste Formel (die **empirische**, wie man sagt) ist deshalb HO. Ob diese auch das Molekül bezeichnet, oder ob letzteres ein Vielfaches hiervon ist, muß nun noch durch die Bestimmung des Molekulargewichtes ermittelt werden. Denn jede Verbindung $(HO)_n$ wird die gleiche Zusammensetzung besitzen, nämlich auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 16 Gewichtsteile Sauerstoff enthalten.

Nun ist die Bestimmung der Dampfdichte bei dieser Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht gut ausführbar. Man hat daher für die Bestimmung ihres Molekulargewichtes einen anderen Weg einschlagen müssen, welcher auf Eigenschaften der verdünnten Lösungen basiert; auf diese Weise hat man für das Molekül des

Wasserstoffsuperoxyds die Formel H_2O_2 gefunden. Wie man so zur Kenntnis des Molekulargewichtes kommen kann, wird im folgenden Abschnitt auseinandergesetzt.

Molekulargewicht aus der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.

40. Einige Membranen besitzen die merkwürdige Eigenschaft, wohl ein Lösungsmittel, z. B. Wasser, durchzulassen, aber nicht die Substanzen, die darin gelöst sind. Dieselben tragen den Namen *halbdurchlässige Membranen.* Ihre Eigenschaft scheint nicht sowohl auf einer Art Siebwirkung zu beruhen, als vielmehr auf der Fähigkeit, nur das Lösungsmittel auf der einen Seite zu lösen, bezw. zu absorbieren oder lose zu binden, an der anderen Seite dasselbe wieder loszulassen. Man erhält u. a. eine halbdurchlässige Wand, indem man in eine poröse Zelle (wie solche zu galvanischen Elementen gebraucht werden) eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz bringt und diese dann in eine Kupfersulfatlösung eintaucht. Dabei setzt sich in der Wand der Zelle eine dünne Schicht Ferrocyankupfer ab, welches die Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit besitzt. Gießt man in eine solche Zelle eine verdünnte Zuckerlösung, Salzlösung u. s. w. und stellt sie in ein Gefäß mit Wasser, so diffundiert die gelöste Substanz *nicht* durch die in dieser Weise präparierte Wand. Wird die Zelle mit einem durchbohrten Stopfen, durch welchen eine Glasröhre gesteckt ist, geschlossen und so tief unter Wasser getaucht, daß sie vollkommen unter dem Flüssigkeitsniveau steht, so steigt das Wasser langsam in der Röhre, bis es eine bestimmte Höhe erreicht hat.

Der Druck, den diese Flüssigkeitssäule ausübt, wird der *osmotische Druck* der Lösung genannt. Hätte man in der Zelle einen gut schließenden Kolben angebracht, so würde man, um das Eindringen des Wassers in die Zelle zu verhindern, auf diesen einen Druck ausüben müssen, welcher dem der Flüssigkeitssäule gleich wäre, da ja das Wasser in der Röhre so lange steigen wird, bis der Druck dieser Flüssigkeitssäule dessen weiteres Eindringen verhindert. Wie van't Hoff nachgewiesen hat, gehorcht der osmotische Druck ebenso den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac, wie der Gasdruck.

Bringt man in ein Gefäß a kg eines Gases, welches bei einer bestimmten Temperatur einen Druck p ausübt, so wird der Druck np, wenn man bei derselben Temperatur na kg Gas in dasselbe Gefäß bringt. Die Konzentration (d. i. die Gewichtsmenge in der Volumeneinheit) des Gases ist die n-fache geworden.



Bestimmt man den osmotischen Druck einer Lösung, welche $a\,^0/_0$ einer Substanz enthält und ist dieser p, so wird der osmotische Druck np, wenn man bei gleichbleibender Temperatur die Lösung na prozentig nimmt, d. h. die Konzentration auf das n-fache bringt.

Untersucht man die Drucke, welche ein Gas bei konstantem Volumen bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 ausübt, so ergibt sich, daß diese sich verhalten wie T_1 zu T_2. Dasselbe Verhältnis ergibt sich, wenn man den osmotischen Druck einer Lösung von konstanter Konzentration bei denselben absoluten Temperaturen bestimmt.

41. Der strenge Beweis für diesen letzten Satz wird durch die Thermodynamik geliefert. Daß für verdünnte Lösungen der osmotische Druck der Konzentration proportional sein muß, kann man auf folgende Weise ersichtlich machen. Der Druck, den ein Gas auf die Wände eines Gefäßes, in das es eingeschlossen ist, ausübt, wird durch die Stöße der Gasmoleküle gegen die Wandungen verursacht. Man kann sich nun vorstellen, daß der osmotische Druck durch die Stöße der gelösten Substanz gegen die halbdurchlässige Wand zustande kommt. Die Moleküle des Lösungsmittels, die mit der Wand in Berührung kommen, werden keinen Druck verursachen können, da sie ungehindert durch dieselbe hindurch gehen können. Wird die Konzentration auf das n-fache gebracht, so werden in der Zeiteinheit n-mal soviel Moleküle des gelösten Stoffes gegen die Wand stoßen, der Druck also n-mal so groß werden. Hieraus geht auch hervor, daß das Gesetz von Boyle nur für verdünnte Lösungen genau gilt; für konzentrierte ebensowenig, wie es für Gase unter höherem Druck zutrifft; dasselbe läßt sich auch vom Gay-Lussacschen Gesetz behaupten.

Die Gesetze des osmotischen Druckes finden eine experimentelle Bestätigung durch Messungen, welche Pfeffer noch vor der Aufstellung derselben durch van't Hoff ausführte. Pfeffer stellte seine Versuche mit verdünnten Zuckerlösungen an und gebrauchte einen Apparat, der dem soeben beschriebenen nicht unähnlich ist.

Die Gasgesetze werden durch die Gleichung ausgedrückt:

$$PV = RT \tag{1}$$

in welcher P den Druck, V das Volumen, T die absolute Temperatur eines Gases ist und R eine Konstante bezeichnet. Das Volumen V ist umgekehrt proportional der Konzentration gemäß der oben dafür gegebenen Definition; für V kann man also $\frac{1}{C}$ einsetzen, wenn C die Konzentration bedeutet. Die obenstehende Gleichung wird dadurch:

$$\frac{P}{C} = RT$$

oder bei konstanter Temperatur:

$$\frac{P}{C} = \text{Konst.}$$

Diese Gleichung muß nun auch für den osmotischen Druck anwendbar sein. Dies war bei Pfeffers Messungen an wäßrigen Zuckerlösungen verschiedener Konzentration in der Tat der Fall, wie aus der untenstehenden kleinen Tabelle ersichtlich ist. Die Temperatur betrug 13·5° bis 16·1°, war also nicht vollkommen konstant.



C	P	$\frac{P}{C}$
1%	535 mm	535
2 „	1016 „	508
4 „	2082 „	521
6 „	3075 „	513

Die Abweichungen, welche die Werte $\frac{P}{C}$ untereinander zeigen, müssen auf die nicht ganz konstante Temperatur und auf die außerordentlichen Schwierigkeiten zurückgeführt werden, mit welchen derartige Messungen verbunden sind.

Aus Gleichung (1) folgt weiter, wenn V (oder C) konstant ist,

$$\frac{P}{T} = \text{Konst.}$$

Auch diese Folgerung ist von Pfeffer für eine Zuckerlösung experimentell bewiesen worden, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist. Die Lösung war einprozentig.

P	T	$\frac{P}{T}$
510	287·15	1·7761
520·5	288·5	1·8041
544	305	1·7836
567	309	1·8349

van't Hoff hat weiter bewiesen, daß der numerische Wert des osmotischen Druckes dem des Gasdruckes gleich ist. Das will also sagen, daß, wenn in einem gegebenen Volumen sich eine bestimmte Menge einer Substanz in Gasform befindet, der Gasdruck, welchen dieselbe ausübt, ebenso groß ist wie der osmotische Druck, der entstehen würde, wenn dieselbe Substanzmenge bis zu demselben Volumen in einer Flüssigkeit aufgelöst wäre.

Die Messungen von Pfeffer gaben auch hierfür einen experimentellen Beweis. Er fand, daß eine 1%ige Zuckerlösung bei 7° einen Druck von $^2/_3$ Atmosphären ausübt. Solch eine Auflösung enthält in 100·6 ccm 1 g Zucker. Da das Molekulargewicht des Zuckers 342 beträgt, so bedeutet ein Gramm den 342. Teil eines Grammmoleküles. Besteht nun in der Tat Gleichheit zwischen osmotischem und Gasdruck, so muß $^1/_{342}$ Grammmolekül eines beliebigen Gases bei 7° in 100·6 cm einen Druck von $^2/_3$ Atmosphären ausüben. Hat ein Gas das Molekulargewicht a, so wiegt $^1/_{342}$ Grammmolekül desselben $\frac{a}{342}$ g. Berechnen wir nun das Gewicht von 100·6 ccm dieses Gases bei 7° und einer Atmosphäre Druck, so wird dasselbe gleich $\frac{1}{2} a \times 0{\cdot}00879$ g, da 0·00879 das Gewicht von 100·6 ccm Wasserstoff bei gleicher Temperatur und Druck ist.

Der Druck, den $\frac{a}{342}$ g in diesem Volumen ausübt, wird also gefunden werden, indem man $\frac{a}{342}$ durch $\frac{1}{2} a \times 0{\cdot}00879$ dividiert; er beträgt daher:



$$\frac{a}{342} \times \frac{1}{\frac{1}{2} a \times 0 \cdot 00879} = \frac{2}{3} \text{ Atmosphären,}$$

woraus die Gleichheit des Gasdruckes mit dem osmotischen Druck ersichtlich ist.

42. Aus dem Vorangehenden folgt, daß auch für verdünnte Lösungen das Gesetz von Avogadro gelten muß; denn angenommen, daß eine gleiche Anzahl Moleküle verschiedener Substanzen in einem gleich großen Volumen bei der gleichen Temperatur aufgelöst sei, so weiß man (aus der Gleichheit von Gasdruck und osmotischem Druck) daß die verschiedenen Substanzen einen gleich großen osmotischen Druck ausüben werden; umgekehrt wird also in einem gleich großen Volumen Lösung, bei Gleichheit von Temperatur und osmotischem Druck, eine gleiche Anzahl Moleküle vorhanden sein.

Hiermit ist eine sehr wichtige Erweiterung des Avogadroschen Gesetzes gegeben. Man kann nun nicht nur die Gewichte gleicher Gasvolumina bei gleicher Temperatur und gleichem Druck miteinander vergleichen, um daraus das Molekulargewicht abzuleiten, sondern man weiß auch, daß in Lösungen von gleicher Temperatur und gleichem osmotischen Druck die Gewichtsmengen der aufgelösten Substanzen, welche in einem gleichen Volumen Lösung enthalten sind, sich wie ihre Molekulargewichte verhalten.

Ebenso wie man bei gasförmigen Körpern durch Bestimmung von Temperatur, Druck, Gewicht und Volumen zur Kenntnis des Molekulargewichtes gelangt, so wird man letzteres für die verdünnte Lösung eines Stoffes ermitteln durch Bestimmung des Volumens der Flüssigkeit, der Temperatur, der aufgelösten Substanzmenge und des *osmotischen* Druckes. Von allen Substanzen, die in irgend einer Flüssigkeit sich auflösen, kann man auf diesem Wege das Molekulargewicht bestimmen; und da die Anzahl der auflösbaren Substanzen sehr groß ist, so ist eine ansehnliche Zahl von Verbindungen der Molekulargewichtsbestimmung zugänglich geworden, die es früher nicht waren.

Nur tritt hierbei eine praktische Schwierigkeit auf: Der osmotische Druck ist sehr schwer direkt bestimmbar. Hieran würde sogar die ganze Methode gescheitert sein, wenn es für die Bestimmung des Molekulargewichtes nicht genügte festzustellen, ob zwei Lösungen den *gleichen* osmotischen Druck haben, ohne dessen absoluten Betrag zu kennen; denn das Gesetz von Avogadro fordert bloß die Gleichheit des Volumens, der Temperatur und des (osmotischen oder Gas-) Druckes, abgesehen davon, welchen absoluten Wert (zwischen bestimmten Grenzen) diese Größen haben. Man

kann nun leicht Größen messen, welche dem osmotischen Druck proportional sind, aus denen also abzuleiten ist, ob Gleichheit des osmotischen Druckes besteht oder nicht. Diese Größen sind die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung. Sie bedürfen einer näheren Erklärung.

Wenn man in einer Flüssigkeit eine Substanz auflöst, so wird hierdurch die Maximaltension ihres Dampfes geringer. Die Teilchen des gelösten Körpers ziehen nämlich die Moleküle des Lösungsmittels an, werden also einerseits der Dampfbildung entgegenwirken, anderseits die Moleküle, welche wieder in die Flüssigkeit zurückgekehrt sind, zurückzuhalten suchen.

Diese Verminderung des Dampfdruckes bewirkt notwendigerweise eine Erniedrigung des Gefrierpunktes und eine Erhöhung des Siedepunktes, wie die folgenden Diagramme zeigen. In Fig. 18 ist *abc* die Dampfdruckkurve eines Lösungsmittels in der Nachbarschaft des Gefrierpunktes; das Stück *ab* gibt die Drucke für das erstarrte, das Stück *bc* für das flüssige Lösungsmittel. Dieses letztere Stück nähert sich stets dem horizontalen Verlauf mehr wie ersteres, was sich sowohl experimentell wie theoretisch nachweisen läßt. Der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit ist diejenige Temperatur, bei welcher der feste und flüssige Zustand beliebig lange nebeneinander existieren können. Diese Bedingung erfordert, daß die feste und die flüssige Substanz denselben Dampfdruck haben. Denn wenn z. B. die Dampfspannung des festen größer wäre wie die des flüssigen Lösungsmittels, so würde bei konstanter Temperatur der Dampf des festen Teiles sich zur Flüssigkeit kondensieren und der feste Anteil sich allmählich in den flüssigen verwandeln. Wenn umgekehrt die Dampfspannung des festen Teiles kleiner wäre wie die des flüssigen, so müßte alsbald die ganze Flüssigkeit erstarren.

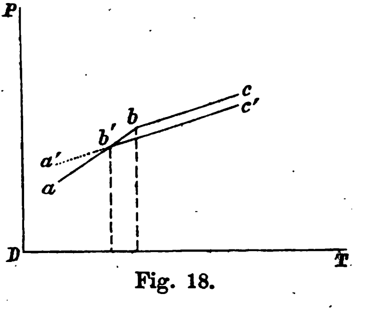


Fig. 18.

Der Gefrierpunkt *b* kann also angesehen werden als Schnittpunkt der Dampfdruckkurven *ab* des festen und *bc* des flüssigen Anteiles. Wir wollen jetzt die Kurve *a'b'c'* einer Lösung betrachten. Ihr Dampfdruck ist niedriger als der des reinen Lösungsmittels; daher muß ihr Schnittpunkt mit der Kurve *ab* mehr nach links liegen, d. h. der Gefrierpunkt wird erniedrigt.

Anderseits ist der Siedepunkt einer Lösung unter Atmosphärendruck diejenige Temperatur, bei welcher die Spannung ihres

Dampfes dem Druck einer Atmosphäre gleich ist. Wenn Od in Fig. 19 diese Dampfspannung darstellt, wird eine Parallele dd' zur Abszissenachse die Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels bei einer niedrigeren Temperatur schneiden, als die Kurve $a'c'$ der Lösung. Die letztere muß daher einen höheren Siedepunkt haben.

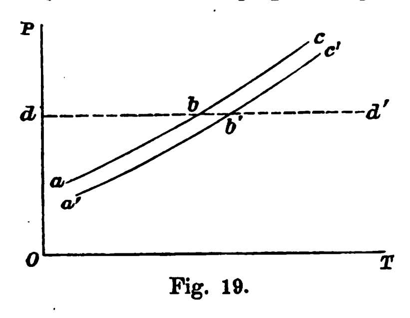


Fig. 19.

Die Differenz zwischen den Gefrier- bezw. Siedepunkten einer Flüssigkeit, vor und nach dem Auflösen eines Stoffes, bezeichnet man als Gefrierpunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung.

43. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen und dem osmotischen Druck erhellt aus den folgenden Ausführungen:

1. Lösungen vom gleichen Lösungsmittel, geschieden durch eine halbdurchlässige Wand, können sich nur dann im Gleichgewicht befinden, wenn sie isotonisch sind, d. h. gleichen osmotischen Druck ausüben.

Man denke sich die Lösungen in einem Apparate, welcher aus zwei Zylindern besteht, die durch eine mit einer halbdurchlässigen Wand versehenen Röhre verbunden sind. In den beiden Zylindern halte man das Flüssigkeitsniveau durch Zu- und Ablassen der beiden Auflösungen stets auf gleicher Höhe.

Die Lösung mit dem größeren osmotischen Druck wird der anderen Lösungsmittel entziehen; denn durch den stärkeren Druck, den die in Lösung befindlichen Moleküle gegen die Flächeneinheit der freien Flüssigkeitsebene ausüben, wird das Volumen der ersten Lösung sich auf Kosten der zweiten zu vergrößern bestrebt sein. Gleichgewicht wird erst dann eintreten, wenn gegen die Flächeneinheit der freien Flüssigkeitsebenen von beiden Seiten der halbdurchlässigen Wand gleicher Druck durch die in Lösung befindlichen Moleküle ausgeübt wird, mit anderen Worten, wenn die Lösungen isotonisch sind.

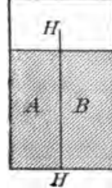


Fig. 20.

2. Isotonische Lösungen vom gleichen Lösungsmittel besitzen bei gleicher Temperatur gleiche Dampfspannkraft.

Der Beweis hierfür wird dadurch erbracht, daß die Annahme verschieden großer Dampfspannungen isotonischer Lösungen zu einem Widerspruch führt. Vorstehende Fig. 20 stelle ein geschlossenes Gefäß vor, das durch die halbdurchlässige Wand HH in zwei Teile geteilt ist, welche die isotonischen Lösungen A und B enthalten; oben stehen die zwei Teile des Gefäßes miteinander in Verbindung. Angenommen, die Dampfspannung von A wäre größer als die von B; dann würde Dampf aus A entweichen und sich bei B kondensieren. Die Folge davon würde sein, daß die Isotonie von A und B aufgehoben wäre, dadurch, daß A konzentrierter, B verdünnter geworden wäre. Umgekehrt müßte dann jedoch — gemäß dem ersten Satz — durch HH Lösungsmittel von B nach A übergehen. Einem Perpetuum mobile kann man hier nur durch die Annahme gleicher Dampfspannung ausweichen.

3. **Isotonische Lösungen vom gleichen Lösungsmittel haben einen gleichen Gefrierpunkt.**

Man nehme wieder denselben Apparat, worin sich aber außer den isotonischen Lösungen *A* und *B* noch ein Stück *C* des festen Lösungsmittels befindet (Fig. 21). Angenommen, *A* und *C* hätten dieselbe Dampfspannung, so hätten wir der Definition nach die Temperatur des Gefrierpunktes von *A*. Sind aber *A* und *B* isotonisch, dann haben sie dieselbe Dampfspannung; *B* wird daher auch dieselbe Dampfspannung besitzen wie *C*. Alsdann müssen auch *B* und *C* die Temperatur ihres Gefrierpunktes haben. *A* und *B* haben also bei ihrem Gefrierpunkte dieselbe Temperatur wie *C*, d. h. sie besitzen denselben Gefrierpunkt.

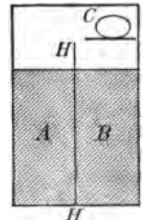


Fig. 21.

4. **Isotonische Lösungen vom gleichen Lösungsmittel haben denselben Siedepunkt.**

Wie wir in 42 sahen, ist der Siedepunkt einer Lösung diejenige Temperatur, bei der die Spannkraft ihres Dampfes einer Atmosphäre gleichkommt. Zwei Lösungen mit gleichem Lösungsmittel haben daher bei ihrem Siedepunkt gleiche Dampfspannung. Nun ist aber oben gezeigt worden, daß Lösungen derselben Dampfspannung und Temperatur isotonisch sind. Haben hier die Lösungen dieselbe Dampfspannung (bei ihrem Siedepunkt) und sind sie isotonisch, dann müssen sie auch dieselbe Temperatur haben.

Wenn also, wie eben bewiesen worden ist, die Isotonie gleichen Gefrier- und Siedepunkt verursacht, so ist es deutlich, daß auch die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung bei isotonischen Lösungen desselben Lösungsmittels gleich sein werden.

In der Gefrierpunktserniedrigung und in der Siedepunktserhöhung besitzt man daher ein Mittel, um zu beurteilen, ob Lösungen isotonisch sind. Man bedient sich dieser Tatsache zur Bestimmung des Molekulargewichtes in folgender Weise. Von einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, Phenol u. s. w., bestimmt man den Gefrierpunkt. Danach löst man ein Mol (24) eines Stoffes, dessen Molekulargewicht bekannt ist, in einer bestimmten Gewichtsmenge (also auch in einem bekannten Volumen) derselben auf. Der Gefrierpunkt erleidet hierdurch eine bestimmte Erniedrigung.

Diese Gefrierpunktserniedrigung wird stets dieselbe sein, gleichviel von welchem Körper auch man ein Mol bis zu demselben Volumen in der Flüssigkeit auflöst, denn solche Lösungen sind isotonisch. Die Gefrierpunktserniedrigung für das Mol ist also für das bestimmte in Betracht kommende Lösungsmittel eine konstante Größe.

Wenn man nun von einer Substanz, deren Molekulargewicht M unbekannt ist, eine 1 $^0/_0$ ige Lösung herstellt und von dieser die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt (sie betrage $\varDelta$), so muß man haben:

$$\varDelta M = \text{Konst.}$$

Diese Formel ist, wie leicht ersichtlich, auch für die Siedepunktserhöhung anwendbar. M ist hierin die einzige Unbekannte und ist also daraus zu berechnen.

Beispiel: Wird als Lösungsmittel Wasser benutzt, so beträgt, wie aus zahlreichen Beobachtungen hervorgeht, das Produkt aus der Gefrierpunktserniedrigung einer 1 %igen Lösung und dem Molekulargewicht 19. Man hat also für Wasser:

$$\Delta M = 19.$$

Für Wasserstoffsuperoxyd betrug die Gefrierpunktserniedrigung einer 3·3 %igen wäßrigen Lösung 2·03°. Für eine 1 %ige Lösung würde diese Erniedrigung also $\frac{2 \cdot 03}{3 \cdot 3} = 0 \cdot 615^{\circ}$ betragen haben; deshalb ist $\Delta = 0 \cdot 615$, woraus für das Molekulargewicht $\frac{19}{0 \cdot 615} = 30 \cdot 9$ folgt.

Da nun die Formel HO dem Molekulargewicht 17, H_2O_2 34 entspricht, so kommt die letztere dem gefundenen Molekulargewicht am nächsten; daher muß dem Wasserstoffsuperoxyd die doppelte empirische Formel — also H_2O_2 — zuerkannt werden.

Die Konstanten der Gefrierpunktserniedrigung (molekulare Gefrierpunktserniedrigung), sowie der Siedepunktserhöhung (molekulare Siedepunktserhöhung) einiger Substanzen, welche zu Bestimmungen dieser Art besonders geeignet sind, sind in der „Org. Ch.“ *13* erwähnt.

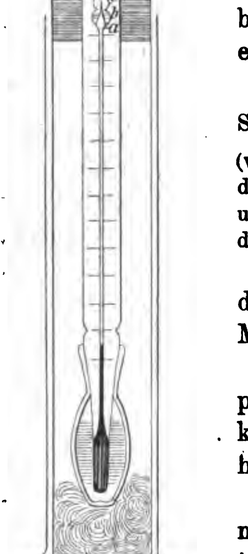


Fig. 22. Depressimeter nach Eykman.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung kann nach der Formel $\frac{0 \cdot 02\, T^2}{W}$ (von van't Hoff gefunden) berechnet werden, worin T die absolute Temperatur des Schmelz- bezw. Siedepunktes und W die latente Schmelz- bezw. Verdampfungswärme des Lösungsmittels bedeutet.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach dem Gefrierpunktsverfahren wird kryoskopische Methode genannt.

Zur bequemen Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung hat Eykman einen Apparat konstruiert, welchen er Depressimeter genannt hat (Fig. 22).

Derselbe besteht aus einem kurzen Thermometer, welches in $^1/_{20}$ Grade geteilt ist und unten in den Hals eines Kölbchens eingeschliffen ist. Das Ganze befindet sich in einem Glaszylinder, in dem es oben durch einen Stopfen, unten durch Watte festgehalten wird. Letztere soll zugleich dazu dienen, die Abkühlung gleichmäßiger zu gestalten. In das Kölbchen bringt man eine abgewogene Menge Lösungsmittel und bestimmt dessen Erstarrungspunkt. Sodann gibt man abgewogene Mengen der Substanz, deren Molekulargewicht

zu bestimmen ist, hinzu und bestimmt nach jedem neuen Zusatz den Gefrierpunkt. Man erhält auf diese Weise die Gefrierpunktserniedrigung für verschiedene Konzentrationen, woraus sich Δ jedesmal berechnen läßt.

Ein Apparat für die Bestimmung der Siedepunktserhöhung (Fig. 23) ist von Beckmann angegeben worden. Er besteht in der Hauptsache aus einem gläsernen Gefäß, in welchem sich die Lösung, sowie, um regelmäßiges Sieden zu bewirken, Glasperlen befinden. Das Siedegefäß ist mit einem aufsteigenden Kühler und einem in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometer versehen, das mit seinem Reservoir in die Flüssigkeit taucht, und von einem zweiten mit derselben Flüssigkeit beschickten Gefäß umgeben; unter letzteres wird die Flamme gestellt, deren Wärme von ihm auf das eigentliche „Siedepunktsgefäß" übertragen wird. Für die Erreichung einer konstanten Temperatur ist notwendig, daß der Barometerstand unverändert bleibt, und daß die Flamme ganz konstant ist. Eine Konstanz der Temperatur ist hier um so mehr notwendig, als die molekulare Siedepunktserhöhung im allgemeinen kleiner ist, als die molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

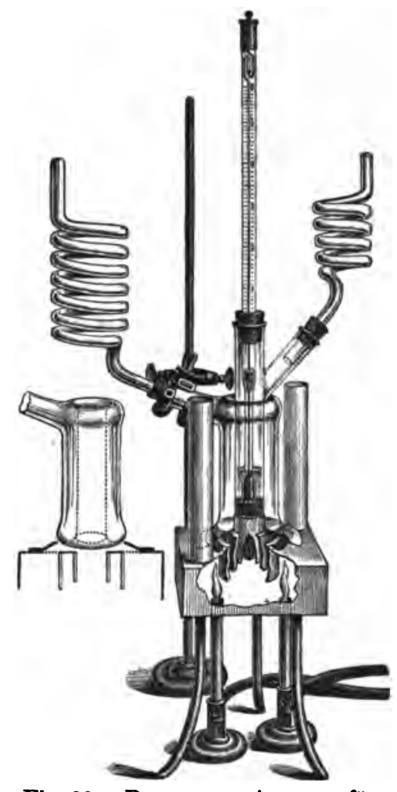


Fig. 23. Beckmanns Apparat für die Bestimmung der Siedepunktserhöhung.

Über Eykmans graphische Methode zur Bestimmung von Δ (der Formel $\Delta M =$ Const.) für unendliche Verdünnung vergl. „Org. Ch." *12*.

Brom.

44. Das Brom kommt infolge seiner starken Neigung, Verbindungen einzugehen, im freien Zustand auf der Erde nicht vor; gebunden an Metalle ist es ein Bestandteil der Salze des

Meerwassers. Im Jahre 1826 wurde es darin von Balard entdeckt. In größerer Menge kommen Bromide in den *Staßfurter Abraumsalzen* vor.

Bei Staßfurt kommen bedeutende Lager von Steinsalz (Kochsalz) vor. Über diesen befinden sich die „Abraumsalze", so genannt, weil sie erst abgeräumt werden müssen, ehe man zu dem Steinsalz gelangt. Diese Salze wurden früher als wertlos betrachtet; heute, wo man ihren Gehalt an Kaliumsalzen, Bromiden u. s. w. kennt und zu verwerten versteht, bilden sie die vornehmste Quelle für die Darstellung vieler technisch und wissenschaftlich wichtiger Verbindungen.

Zur Reinigung werden diese Staßfurter Salze in Wasser gelöst und diese Lösung zum größten Teil verdampft. Hierbei krystallisieren verschiedene Verbindungen aus. Es hinterbleibt dann eine Flüssigkeit, die „Mutterlauge", welche die löslichsten Salze enthält unter diesen das Brommagnesium $MgBr_2$. Diese Mutterlauge wird auf Brom verarbeitet; die Gewinnung des letzteren beruht darauf, daß es durch Chlor aus den Bromiden in Freiheit gesetzt wird:

$$MBr + Cl = MCl + Br. \quad (M = \text{Metall.})$$

Zur Ausführung dieses Prozesses fließt die Mutterlauge von oben durch einen mit runden Steinen gefüllten Turm, so daß die Oberfläche der Flüssigkeit sehr vergrößert ist. Von unten wird in den Turm ein Chlorstrom eingeleitet, welcher emporsteigend fortwährend mit der bromhaltigen Mutterlauge in Berührung kommt. Das so gewonnene Brom enthält stets ein wenig Chlor. Um es davon zu befreien, wird es noch über Eisenbromid destilliert.

Eine andere Methode, das Brom aus der Mutterlauge zu erhalten, nämlich durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure ist der Chlorgewinnung analog (25).

Das so erhaltene Brom ist noch feucht, d. h. es enthält ein wenig Wasser gelöst. Um es davon zu befreien, schüttelt man es mit konzentrierter Schwefelsäure durch und destilliert es aufs neue.

Physikalische Eigenschaften. Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und zwar ist es außer dem Quecksilber das einzige Element, welches diese Eigenschaft zeigt. Es erstarrt bei $-7 \cdot 3^0$ und siedet bei 59^0. Es ist von dunkel rotbrauner Farbe und nur in dünnen Schichten durchsichtig. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur liefert es braune Dämpfe von höchst reizendem und unangenehmem Geruch; daher sein Name (βρῶμος = Gestank). Das spez. Gewicht des Broms ist 3·1883 bei 0^0. In 100 Teilen Wasser lösen sich 3·5 Gewichtsteile Brom; die Löslichkeit ist etwas größer, wenn das Wasser etwas Bromkalium gelöst enthält. Die Dampfdichte beträgt 79·96 (O = 16).

Die chemischen Eigenschaften des Broms sind denen des Chlors völlig analog, jedoch reagiert das Brom weniger energisch. Während z. B. das Chlor sich mit Wasserstoff im Tageslicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur verbindet, ist dies beim Brom nicht der Fall. Seine Affinität ist gleichwohl vielen Elementen gegenüber sehr stark; auf Phosphor wirkt es heftig ein; wirft man Arsen- und Antimonpulver auf Brom, so erfolgt Vereinigung unter Feuererscheinung. Bemerkenswert ist, daß von den zwei so nahe verwandten Alkalimetallen Kalium und Natrium ersteres heftig, letzteres bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom reagiert.

Das *Brommolekül* besteht aus 2 Atomen. Da seine Dampfdichte 79·76 ist (s. oben), so beträgt das Molekulargewicht 159·52. In Anbetracht nun, daß im Mol der sehr zahlreichen Bromverbindungen niemals weniger als 79·76 g Brom gefunden worden sind, wohl aber einfache Vielfache hiervon, ist sein Atomgewicht 79·76 für $H = 1$ und 79·96 für $O = 16$. Das Molekül enthält also $\frac{159 \cdot 52}{79 \cdot 76} = 2$ Atome.

Bromwasserstoff HBr.

45. Diese Verbindung ist gasförmig; sie kann durch direkte Synthese aus den Elementen erhalten werden; hierfür ist es erforderlich, Wasserstoff zusammen mit Bromdampf durch ein heißes Rohr zu leiten, welches mit fein verteiltem Platin beschickt ist. Im Sonnenlicht hat die Vereinigung der Elemente schon bei 200° statt. Wenn man einen Wasserstoffstrom durch Brom hindurchgehen läßt, so daß er mit Bromdämpfen beladen wird und ihn dann anzündet, entstehen dicke Wolken von Bromwasserstoff.

Der Bromwasserstoff kann ferner durch Einwirkung von Wasserstoff auf Bromverbindungen erhalten werden. Silberbromid AgBr z. B. gibt bei hoher Temperatur mit Wasserstoff HBr und metallisches Silber.

Umgekehrt kann HBr auch durch Einwirkung von Brom auf Wasserstoffverbindungen erhalten werden. Hierfür sind zahlreiche organische Verbindungen verwendbar. Gebrauch gemacht wird zuweilen von der Einwirkung von Brom auf Naphthalin $C_{10}H_8$, wodurch die gewünschte Verbindung bereits bei gewöhnlicher Temperatur (obschon etwas verunreinigt durch organische Stoffe) erhalten wird. Auch Schwefelwasserstoff gibt, in unter Wasser befindliches Brom geleitet, HBr unter Abscheidung von Schwefel:

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr.$$

Die gewöhnliche Darstellung des Bromwasserstoffes beruht jedoch auf der Zersetzung einer Brom- durch eine Wasserstoffverbindung; als erstere wählt man PBr_5, Phosphorpentabromid, als letztere Wasser:

$$PBr_5 + 4H_2O = 5HBr + \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4}.$$

Da Phosphorsäure nicht flüchtig ist, wohl aber HBr, so können die Produkte der Reaktion leicht getrennt werden.

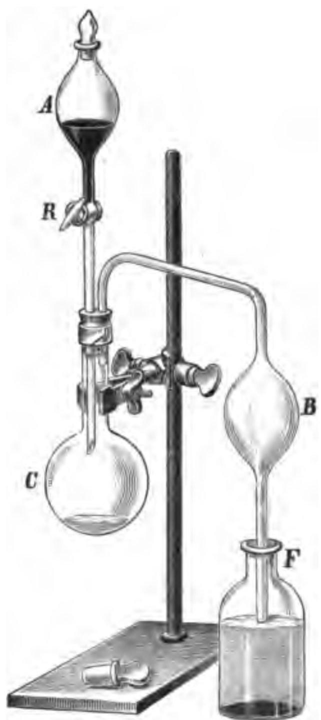


Fig. 24. Darstellung von HBr.

Für die Darstellung von HBr nach dieser Reaktion ist es nicht nötig, zuerst PBr_5 zu bereiten. Es genügt, auf roten Phosphor, der sich unter Wasser befindet, vorsichtig Brom zu tröpfeln, um regelmäßige Entwicklung von HBr zu erzielen.

Fig. 24 zeigt, wie dies ausgeführt wird. In dem Tropftrichter befindet sich bei *A* das Brom; durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *R* fließt es in den Kolben *C*, in welchem sich roter Phosphor unter Wasser befindet. Der sich entwickelnde Bromwasserstoff gelangt durch das zweimal umgebogene Rohr, welches bei *B* eine kugelförmige Erweiterung zeigt, in die Flasche *F*, wo er in Wasser aufgefangen wird. Die Kugel *B* dient dazu, ein Zurücksteigen des Wassers aus *F* in den Entwicklungskolben *C* zu verhüten.

Eine andere Darstellungsmethode für Bromwasserstoff besteht in der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Bromid, z. B. KBr. Beim Erhitzen destilliert dann eine verdünnte Lösung von Bromwasserstoffsäure über.

Bromwasserstoff wirkt auf konzentrierte Schwefelsäure zersetzend ein. Sein Wasserstoff reduziert dieselbe zu SO_2, während Brom in Freiheit gesetzt wird.

Physikalische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Bromwasserstoff gasförmig, durch Abkühlung wird er flüssig und kocht bei $-64 \cdot 9^0$ (unter 738·2 mm Druck); bei noch stärkerer Abkühlung erstarrt er zu farblosen Kristallen, welche bei $-88 \cdot 5^0$ schmelzen. Er hat einen stechenden Geruch und sauren Geschmack. An feuchter Luft bildet er starke Nebel wie HCl (**29**). In Wasser ist er in hohem Grade löslich, bei 10° lösen sich ungefähr 600 Volumina in 1 Vol. Wasser; seine Löslichkeit ist also noch größer als die des Chlorwasserstoffes.

Chemische Eigenschaften. Hier treten wieder die sauren Eigenschaften in den Vordergrund. Mit verschiedenen Metallen, wie Zink, Magnesium u. a. liefert die wäßrige Lösung von HBr unter Wasserstoffentwicklung Salze. Die meisten derselben sind in Wasser löslich; nur Silberbromid ist nicht und Bleibromid schwer löslich.

Erst bei sehr hoher Temperatur wird Bromwasserstoff in seine Elemente gespalten.

Die *Zusammensetzung des Bromwasserstoffes* kann auf dieselbe Weise ermittelt werden, wie die des Chlorwasserstoffes. Zunächst geht aus der Dampfdichte 40·38 hervor, daß das Molekulargewicht 80·76 beträgt. Da nun das Atomgewicht des Broms 79·96 ist (für O = 16), so folgt hieraus bereits, daß die Formel des Bromwasserstoffes nur HBr sein kann. Ferner kann man trocknes HBr-Gas durch Natriumamalgam zersetzen, wobei sich ergibt, daß es zur Hälfte seines Volumens aus Wasserstoff besteht, was mit der genannten Molekularformel übereinstimmt.

Jod.

46. Dieses Element ist im Jahre 1812 von Courtois entdeckt, jedoch erst 1815 von Gay-Lussac als solches erkannt worden. Es kommt ebensowenig wie Chlor und Brom im freien Zustande, wohl aber an Metalle gebunden in der Natur vor. Eine Hauptquelle für Jodverbindungen bilden die Mutterlaugen (**44**), die bei der Reinigung des Chilisalpeters übrig bleiben; ferner enthält die durch Verbrennen von im Meerwasser vorkommenden Tangen gewonnene Asche, welche in Schottland Kelp, in der Normandie Varech genannt wird, Jodide. Die Abscheidung des Jods wird entweder durch Einleiten von Chlor in die Lösung oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure bewirkt, also auf dieselbe Weise, wie Brom und Chlor gewonnen werden. Um das im Handel befindliche Jod zu reinigen, erwärmt man es gelinde mit ein wenig beigemischtem Jodkalium; dabei sublimiert es in reinem Zustand und frei von den Spuren Chlor und Brom, die sich etwa darin befanden. Schließlich wird es in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Physikalische Eigenschaften. Das Jod bildet flache Kristalle, die einen schwarzgrauen metallischen Widerschein zeigen. Sein spez. Gewicht ist 4·948 bei 17°; es schmilzt bei 114·2° und siedet unter 760 mm Druck bei 183·05°. Seine Dämpfe besitzen eine prächtig dunkelblaue Farbe, was dem Element seinen Namen gegeben hat

(ἰώδης = veilchenblau). In Wasser ist es sehr wenig löslich, färbt dasselbe jedoch gelb. Leicht löst es sich dagegen in wäßriger Jodkaliumlösung und zwar mit brauner Farbe. Auch in verschiedenen anderen Flüssigkeiten, wie Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist es leicht löslich. Merkwürdigerweise ist die alkoholische und ätherische Lösung braun, die Lösung in Schwefelkohlenstoff und Chloroform violett gefärbt. In anderen Lösungsmitteln (z. B. Benzol) löst sich das Jod mit einer Zwischenfarbe; die verschiedene Farbe rührt wahrscheinlich daher, daß in den braunen Lösungen eine Verbindung des Jods mit dem Lösungsmittel vorliegt.

47. Die Dampfdichte des Jods beträgt 8·72 (Luft = 1) bei ca. 600°. Bei höheren Temperaturen wird dieselbe jedoch fortwährend kleiner. So beträgt sie bei:

Temperatur	Dampfdichte
878°	8·11
1030°	6·83
1250°	5·65
1390°	5·23
1500°	4·5

Sie ist also bei 1500° fast auf die Hälfte ihres Betrages bei 600° heruntergegangen. Da wir auf diese Erscheinung, die sogenannte Dissoziation, welche auch bei vielen anderen Körpern beobachtet worden ist, in 49 noch zu sprechen kommen, so möge hier nur angegeben werden, wie die Messung von Dampfdichten bei so hohen Temperaturen von V. Meyer und seinen Schülern ausgeführt worden ist.



Fig. 25. Apparat zur Dampfdichtebestimmung des Jods (n. V. Meyer).

Der dafür benutzte Apparat Fig. 25 besteht aus einem Cylinder von 200 mm Höhe und 36 mm Durchmesser; mit demselben ist eine 350 mm lange Röhre von 4 mm Durchmesser verbunden. Ferner führt eine Kapillarröhre bis auf den Boden des weiten Cylinders. Der ganze Apparat ist aus Platin angefertigt. Um eine Dampfdichte bei hoher Temperatur zu bestimmen, wird der Apparat (gegen direkte Berührung des Feuers gehörig geschützt) in einen Perrot'schen Ofen gesetzt und zwar so, daß das Rohr weit genug aus dem Ofen herausragt, um Verbindungsstücke von Kautschuk anzubringen, mittels deren an den Apparat ein Rohr mit Seitenrohr zur Ableitung von Gasen angeschlossen ist. Der ganze Apparat entspricht also dem in „Org. Ch." *11* beschriebenen zur Bestimmung der Dampfdichte von V. Meyer. Wenn der untere Teil des Apparates die Temperatur des Ofens angenommen hat, wird die Dampfdichte in der gewöhnlichen Weise bestimmt, wofür natürlich die Kenntnis der Temperatur ebensowenig nötig ist wie dort.

Es war V. Meyer jedoch nicht allein darum zu tun, die Dampfdichte zu bestimmen, sondern auch zu konstatieren, wie diese sich mit der Temperatur ändert. Dafür mußte natürlich jedesmal auch die Temperatur, bei welcher die Dampfdichte bestimmt wurde, ge-

messen werden. Zu diesem Zweck kann nun derselbe Apparat benutzt werden, und zwar folgendermaßen: Das Volumen Luft (oder Stickstoff), welches in dem Apparat bei gewöhnlicher Temperatur anwesend ist, wird gemessen, indem man es durch Kohlendioxyd, welches durch das enge Rohr auf den Boden des Gefäßes geleitet wird, verdrängt und in einer Meßröhre über Kalilauge auffängt, welche letztere das Kohlendioxyd völlig absorbiert. Diese Operation wird später wiederholt, wenn der Apparat glühend ist und zwar unmittelbar, nachdem die Bestimmung der Dampfdichte beendet und einige Zeit Luft durch den Apparat geleitet worden ist, um den Dampf des Stoffes, dessen Dichte bestimmt wurde, auszutreiben. Das Volumen Luft, welches jetzt in dem Apparat vorhanden ist, gestattet die Temperatur zu berechnen, da das Volumen, welches er bei gewöhnlicher (also einer gemessenen) Temperatur enthält, und der Ausdehnungskoeffizient der Luft bekannt sind. Eine Schwierigkeit macht sich hierbei jedoch bemerkbar. Nur der unterste Teil des Apparates hat die Temperatur, welche zu messen ist; das Ansatzrohr und die anderen Teile des Apparates (wie das gläserne Ansatzstück) jedoch nicht. Dem muß durch eine Korrektion Rechnung getragen werden, welche durch den *Kompensator* (Fig. 23) gefunden wird. Dieser besteht aus zwei Platinröhren, die genau dieselben Abmessungen (und daher auch denselben Inhalt) haben, wie die zwei Röhren, welche aus dem weiteren Teil des Apparates herausragen. An diesen letztgenannten Röhren wird der Kompensator mittels Platindraht befestigt; man darf dann annehmen, daß die Luft in demselben vollkommen dieselbe Temperatur wie in den entsprechenden Teilen des eigentlichen Apparates hat. Offenbar erhält man, wenn man das Volumen des Kompensators bei gewöhnlicher Temperatur und das bei der Temperatur, wo die Dampfdichte bestimmt wird, von dem entsprechenden Volumen des eigentlichen Apparates abzieht, das Luftvolumen, welches der untere weitere Teil bei der betreffenden Temperatur faßt.

Bei diesen Temperaturmessungen ist auch folgendes zu beachten. Die Methode basiert auf der Annahme, daß der Ausdehnungskoeffizient der Luft bei diesen hohen Temperaturen gleich bleibt; oder anders ausgedrückt, daß das spez. Gewicht der Luft konstant bleibt und nicht wie das des Joddampfes kleiner wird. Diese Annahme ist jedoch recht unsicher: um sie zu prüfen, würde es notwendig sein, das Volumen bei einer bekannten hohen Temperatur zu messen, während gerade die Temperatur unbekannt war und aus dem Volumen abgeleitet werden mußte. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, wurde die Temperaturmessung mit verschiedenen Gasen nach obenstehender Methode ausgeführt; die Ergebnisse waren die gleichen. Es war nun höchst unwahrscheinlich, daß alle die verwendeten Gase (wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd) eine Abnahme der Dichte, und zwar alle in gleichem Maße zeigen sollten; deshalb konnte angenommen werden, daß ihre Ausdehnung in normaler Weise erfolgt.

Die *chemischen Eigenschaften des Jods* sind in hohem Grade denen des Chlors und des Broms ähnlich. Die Verwandtschaft mit anderen Elementen ist jedoch im ganzen schwächer, als bei den genannten beiden Halogenen. Mit Metallen, z. B. Quecksilber, vereinigt Jod sich direkt zu Salzen, Jodiden. Charakteristisch für das Jod ist die intensiv blaue Färbung, welche es mit Stärkelösung gibt; daran können die geringsten Spuren von Jod erkannt werden. Diese

5*

Färbung verschwindet beim Kochen und tritt beim Erkalten — wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wurde — wieder auf.

Das *Molekül des Jods* besteht, wie in vollkommen gleicher Weise wie beim Brom gefunden worden ist, aus 2 Atomen, ist also J_2 bei 600°; oberhalb 1500° besteht es jedoch nur aus einem Atom, weil die Dampfdichte dann nur den halben Wert besitzt.

Jodwasserstoff HJ.

48. Diese Verbindung kann durch direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden, und es ist dies sogar die beste Methode, um sie in völlig reinem Zustand darzustellen. Man leitet zu diesem Zweck Wasserstoff und Joddampf über erhitztes Platinschwarz.

Jodwasserstoff kann ferner durch Einwirkung von Jod auf Wasserstoffverbindungen erhalten werden; namentlich organische Wasserstoffverbindungen sind brauchbar, besonders Kolophonium und Copaivaöl. Diese Methode wird auch wohl zur Darstellung des Jodwasserstoffes benutzt, wobei derselbe jedoch mehr oder weniger durch organische Stoffe verunreinigt ist. Auch wenn Jod in Schwefelwasserstoffwasser gebracht wird, entsteht HJ, während S frei wird (**45**). Als Beispiel der Einwirkung von Wasserstoff auf eine Jodverbindung kann die Reduktion von AgJ durch Wasserstoff dienen, bei welcher HJ gebildet wird.

Die Einwirkung einer Jodverbindung auf eine Wasserstoffverbindung endlich ist die Zersetzung von PJ_3 oder PJ_5 mit Wasser. Wie in **45** beschrieben ist, kann man dabei von rotem Phosphor, Wasser und Jod ausgehen. Vornehmlich diese Methode wird in mancherlei Variationen der Ausführung gebraucht, um HJ zu bereiten.

Nach Gattermann bringt man am besten zunächst gelben Phosphor (4 g) in sehr kleinen Stücken mit 44 g Jod zusammen und zersetzt dann die Phosphorverbindung mit wenig Wasser. Um den Jodwasserstoff von freiem Jod zu reinigen, läßt man ihn über roten Phophor streichen.

Die Zersetzung eines Alkalihalogenids mit Schwefelsäure ist hier noch weniger angängig wie zur Darstellung von Bromwasserstoff, da Jodwasserstoff noch leichter durch Schwefelsäure oxydiert wird.

Physikalische Eigenschaften. Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, dessen spez. Gewicht 62·94 ist (für O = 16). Er raucht stark an der Luft, besitzt stark saure Reaktion und stechenden Geruch. Bei 0° und 4 Atmosphären Druck kondensiert er sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter 730·4 mm Druck bei — 34·14° siedet und fest geworden bei — 50·8° schmilzt. Er ist im Wasser sehr löslich; bei 10° löst 1 Vol. 425 Vol. HJ auf. Diese Lösung raucht

stark und färbt sich nach einiger Zeit infolge Freiwerdens von Jod dunkelbraun.

Chemische Eigenschaften. Die wäßrige Lösung des Jodwasserstoffes hat ganz den Charakter einer Säure; sie entwickelt mit Metallen Wasserstoff unter Bildung von Salzen (Jodiden). Diese sind fast alle löslich außer Jodsilber und Jodquecksilber; Bleijodid ist bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich. Außer seinem sauren Charakter besitzt der Jodwasserstoff jedoch noch eine Eigenschaft, welche HCl und HBr nicht aufweisen. Infolge seiner leichten Spaltbarkeit in H und J kann er nämlich kräftig reduzierend wirken, besonders bei höherer Temperatur. Wir sagten eben bereits, daß die wäßrige Lösung von HJ sich (durch Oxydation an der Luft) braun färbt unter Abscheidung von Jod. Letzteres erfolgt besonders unter dem Einfluß des Lichtes. Höherer Temperatur ausgesetzt zersetzt sich das Gas in H_2 und J_2, was an dem Auftreten der violetten Joddämpfe zu erkennen ist. Besonders in der organischen Chemie wird von dem Reduktionsvermögen des HJ Gebrauch gemacht.

Formel des Jodwasserstoffes. Die Dampfdichte dieses Stoffes wurde zu 62·94 gefunden. Sein Molekulargewicht ist daher 125·88. Da das Atomgewicht des Jods 125·91 (bezogen auf O = 16) ist, ergibt sich, daß das Molekulargewicht des Jodwasserstoffes der Formel HJ = 126·91 sehr nahe kommt und daß eine andere nicht möglich ist.

Dissoziation.

49. Wenn man Jodwasserstoffgas einer langsamen Temperaturerhöhung aussetzt, beginnt bei einer bestimmten Temperatur, die wenig über 180° liegt, eine Zersetzung in Wasserstoff und Joddampf. Bei stärkerem Erhitzen nimmt dieselbe zu, ohne zunächst vollständig zu werden; bei weiterer Temperatursteigerung erreicht man aber schließlich völlige Spaltung in die Elemente. Wird nun sehr langsam abgekühlt, dann durchläuft das Gasgemisch die umgekehrte Folge der Erscheinungen, so daß der Zersetzungsgrad bei jeder Temperatur gleich gefunden wird, einerlei, ob sie durch Aufsteigen von einer niedrigeren oder durch Heruntergehen von einer höheren Temperatur erreicht wurde, wofern nur in beiden Fällen die bestimmte Temperatur, um welche es sich handelt, lange genug konstant gehalten wurde.

Eine solche Erscheinung, wie die hier beschriebene, wird bei sehr vielen Stoffen beobachtet; man nennt sie Dissoziation; sie ist zuerst im Jahre 1857 von H. Sainte-Claire Deville studiert worden.

Für eine bestimmte Temperatur wird also der Zersetzungsgrad von Jodwasserstoff stets gleich gefunden. Eine notwendige Folge hiervon ist, daß, wenn man von den unverbundenen Elementen Wasserstoff und Jod ausgeht und diese auf dieselbe bestimmte Temperatur lange genug zusammen erhitzt, ein Gasgemisch von genau derselben Zusammensetzung entstehen muß, wie das bei der Zersetzung des Jodwasserstoffes resultierende. Dies ist auch in der Tat der Fall; z. B. wurden äquivalente Mengen Jod und Wasserstoff in einem zugeschmolzenen Gefäß auf 445° erhitzt (durch Hineinhängen in den Dampf siedenden Schwefels). Die Menge Jodwasserstoff, die sich schließlich gebildet hatte, betrug 78·96 %; es waren also 21·04 % des Gasgemisches unverbunden geblieben. Als nun ein gleiches mit HJ gefülltes Gefäß auf dieselbe Temperatur erhitzt wurde, ergab sich, daß 21·5 % davon zersetzt waren; eine Zahl, welche der bei dem vorangehenden Versuch erhaltenen sehr nahe kommt.

Solche Reaktionen, welche zu demselben Endzustand führen, einerlei, ob man von dem einen System von Stoffen ($H_2 + J_2$) ausgeht oder von dem anderen (2 HJ), heißen **umkehrbare Reaktionen**; wenn der Endzustand erreicht ist, sagt man, daß die Systeme miteinander im **Gleichgewicht** sind.

Wir sahen (48), daß bei der Darstellung des Jodwasserstoffes Platinschwarz benutzt wird, um die Reaktion zu beschleunigen. Jedoch kann weder dieser noch ein anderer Katalysator das Mengenverhältnis, in welchem Verbindung erfolgt, ändern. Man hat z. B. empirisch gefunden, daß bei 350° 18·6 % des Jodwasserstoffes zersetzt waren, wenn kein Platinschwarz zugegen war, und daß in Gegenwart des Katalysators die Zersetzung 19 % betrug; die beiden Zahlenwerte sind also innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gleich. Es gibt einen theoretischen Grund, weshalb dies so sein muß. Wenn der Katalysator das Gleichgewicht verändern könnte, so würden wir zu einem Perpetuum mobile gelangen, wenn wir den Katalysator abwechselnd zusetzen und entfernen. Denn mit dem Wechsel der dadurch zur Verbindung kommenden Mengen würde Energie erhalten werden, die gebraucht werden könnte um Arbeit ohne Sinken der Temperatur zu leisten, was nach den Regeln der Thermodynamik unmöglich ist.

Nun erhebt sich die Frage, wie ein solches Gleichgewicht zu stande kommt, und warum die Zersetzung einer Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur eintritt, nicht vollständig bis zu Ende verläuft. Die kinetische Gastheorie gibt hierauf eine befriedigende Antwort. Ihr zufolge sind die Moleküle der Gase fortdauernd in Bewegung; während bei jeder Temperatur eine konstante **mittlere** Geschwindigkeit der Moleküle anzunehmen ist, sind die Geschwindigkeiten der **einzelnen** Moleküle beträchtlich voneinander verschieden. Die Atome eines Moleküls muß man sich gegeneinander

beweglich vorstellen, da sie durch das fortgesetzte Anprallen der Moleküle gegeneinander aus ihrem Gleichgewichtszustand gebracht werden. Diese Bewegungen der Atome werden also in dem Maße heftiger werden, wie die Geschwindigkeit der Moleküle größer wird. Man kann sich nun vorstellen, daß sie zuletzt so heftig werden, daß die Atome aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre herauskommen; das Molekül fällt dann auseinander. Dies wird jedoch in einer Gasmasse von bestimmter Temperatur nur bei denjenigen Molekülen erfolgen, deren Geschwindigkeit oberhalb bestimmter Grenzen liegt; hierdurch ist also die teilweise Zersetzung erklärt. Die Erklärung für die teilweise Vereinigung ist völlig analog. Die aus den Molekülen freiwerdenden Atome gelangen in die Sphäre ihrer gegenseitigen Anziehung; sind ihre Geschwindigkeiten nicht so groß, daß sie die Anziehung überwinden können, so erfolgt Vereinigung zwischen ihnen.

Im Fall der Bildung und Zersetzung des Jodwasserstoffes kann man sich dies folgendermaßen vorstellen. Zwei Moleküle HJ treffen in einem derartigen Zustande der Atombewegung zusammen, daß die Atome H und die Atome J eins in die Anziehungssphäre des anderen kommen, wodurch H_2 und J_2 entstehen. Umgekehrt können diese Moleküle H_2 und J_2 wieder in einem solchen Zustande zusammentreffen, daß die Atome H und J in die Anziehungssphäre voneinander kommen, wodurch zwei Moleküle HJ entstehen.

Den Gleichgewichtszustand muß man sich also nach dem Vorstehenden so vorstellen, daß in der Zeiteinheit ebensoviel vom ersten ins zweite, wie umgekehrt vom zweiten ins erste System übergeht. Ist der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht, so sind die Mengen, welche in der Zeiteinheit vom einen System in das andere übergehen, ungleich. Wenn man nun unter Reaktionsgeschwindigkeit die Menge in Molen versteht, welche von jedem System in der Zeiteinheit pro Volumeinheit umgesetzt wird (*Definition der Reaktionsgeschwindigkeit*), so kann man den Gleichgewichtszustand als denjenigen definieren, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeiten bei beiden Systemen gleich geworden sind.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit hat man sowohl auf empirischem als theoretischem Wege ein Prinzip von sehr allgemeiner Gültigkeit gefunden, welches auch gestattet, diese Größe mathematisch auszudrücken. Es lautet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick den in diesem Momente pro Volumeinheit vorhandenen Mengen der Stoffe proportional ist. (*Gesetz der chemischen Massenwirkung.*)

50. Es werde angenommen, daß die Moleküle einer Verbindung durch Erhitzen in zwei andere gespalten werden, daß man also einen durch:



$$A = B + C$$

ausdrückbaren Vorgang hat, und daß von dem Stoff A ursprünglich a Mole in 1 Liter anwesend sind, während x Mole nach einer bestimmten Zeit t die genannte Zersetzung erlitten haben. Es handelt sich nun darum, die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke auszudrücken. Wir betrachten dazu das sehr kleine Zeitteilchen Δt, welches dem Zeitabschnitt t unmittelbar folgt; in diesem Zeitteilchen Δt werde eine sehr kleine Menge Δx des Stoffes A zersetzt. Dann ist nach der Definition die Reaktionsgeschwindigkeit $S = \frac{\Delta x}{\Delta t}$. Nach dem obengenannten Prinzip muß dieselbe dem in diesem Momente noch unzersetzten Teil von A also $a - x$ proportional sein. Die mathematische Formulierung für die Reaktionsgeschwindigkeit S ist also:

$$S = \frac{\Delta x}{\Delta t} = C(a - x),$$

wo C eine konstante Größe, die Reaktionskonstante, vorstellt. Dieser Ausdruck gibt nun noch nicht genau die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Zeit t (d. h. in dem Moment, wo der Zeitabschnitt t beendet ist); wir betrachteten ja die Geschwindigkeit in dem darauf folgenden sehr kleinen Zeitteilchen Δt. Aber es ist klar, daß man sich diesem Werte beliebig nähern kann, wenn man Δt nur klein genug nimmt, so daß, wenn Δt unendlich klein wird, der Ausdruck $\frac{\Delta x}{\Delta t}$, der dann $\frac{dx}{dt}$ geschrieben wird, mit der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Moment t zusammenfallend gedacht werden kann.

Die obenstehende Reaktion wird eine unimolekulare genannt; wenn bei einer Reaktion zwei (gleiche oder verschiedene) Moleküle aufeinander einwirken, nennt man sie bimolekular; sie kann dargestellt werden durch:

$$A + B = C \text{ oder } = C + D + \ldots$$

Die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Falle eine andere. Es werde angenommen, daß anfänglich von A eine Menge von a Molen, von B eine Menge von b Molen pro Liter an der Reaktion teilnehmen und daß x Mole von A und von B nach der Zeit t umgesetzt sind. Es sind dann von beiden in diesem Moment $a - x$ und $b - x$ anwesend. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann dem Produkte dieser Größen proportional sein, also:

$$s_1 = \frac{dx}{dt} = C'(a - x)(b - x);$$

wo C' wieder eine Konstante ist; denn nehmen wir an, daß von A nur ein Molekül anwesend war, so ist die Möglichkeit für dasselbe mit B in Reaktion zu treten, offenbar proportional der Anzahl

Moleküle *B*. Gibt es jedoch $(a - x)$ Moleküle *A*, so ist diese Möglichkeit auch $(a - x)$ mal so groß.

Angenommen ist bei dem Vorstehenden, daß die Temperatur konstant ist. Wir werden in **104** sehen, daß die Temperatur einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

51. Wie nun der Gleichgewichtszustand ausgedrückt werden muß, ist klar. Es werde angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des einen Systems *S* ist, die des anderen *S'*, dann ist Gleichgewicht vorhanden, wenn

$$S = S'$$

wird.

Wenden wir diese Betrachtungen auf die Dissoziation des Jodwasserstoffes an. Dieselbe wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2\,HJ = H_2 + J_2.$$

Will man andeuten, daß man mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun hat, so schreibt man:

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2.$$

Sind anfänglich *a* Mole HJ pro Volumeneinheit zugegen, und davon *x* nach einer bestimmten Zeit zersetzt, so ist die Zersetzungsgeschwindigkeit in diesem Moment (da jetzt $a = b$, und die Reaktion offenbar bimolekular ist):

$$S = C(a - x)^2,$$

wo *C* eine Konstante ist.

Aus den *x* Molen HJ sind $\frac{x}{2}$ Mole H_2 und ebenso viele Mole J_2 entstanden. Die Bildungsgeschwindigkeit für HJ aus H_2 und J_2 wird daher dargestellt durch:

$$S' = C'\left(\frac{x}{2}\right)^2,$$

worin *C'* eine Konstante ist; Gleichgewicht wird demnach bestehen, wenn

$$C(a - x)^2 = C'\left(\frac{x}{2}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{x}{a - x}\right)^2 = K,$$

wo $K = \frac{4\,C}{C'}$ gesetzt ist.

Man kann diese Gleichung noch etwas anders schreiben, weil bei Gasen die Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit dem Druck proportional ist (**31**). Es werde angenommen, daß in einem gegebenen Augenblick der Druck des noch anwesenden HJ *p*, der des Wasserstoffes p_1 und der des Joddampfes p_2 ist, so kann die Gleichgewichtskonstante *K* auch durch den Ausdruck:

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K$$

wiedergegeben werden.

Man hat nun konstatiert, daß, wenn dem Jodwasserstoffgas von vornherein Wasserstoff oder Joddampf beigemischt wird, die Dissoziation geringer ist. Daß dies der Fall sein muß, ergibt sich unmittelbar aus der obenstehenden Gleichung. Denn dieses Beimengen kommt auf eine Vergrößerung von p_1 oder p_2 hinaus; soll K konstant bleiben, so muß dann auch p, oder mit anderen Worten die Menge des unzersetzten Jodwasserstoffes zunehmen. Eine weitere Schlußfolgerung aus dieser Gleichung ist, daß, wenn p, p_1 und p_2 auf das $n$fache gebracht werden, mit anderen Worten wenn das im Zustand der Dissoziation befindliche Jodwasserstoffgas bei konstanter Temperatur komprimiert oder dilatiert wird, der Dissoziationsgrad unverändert bleiben muß, da ja:

$$\frac{n p_1 \cdot n p_2}{(n p)^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2}$$

ist. Auch dies wird durch das Experiment bestätigt.

Durch die Dissoziation von HJ verändert sich das Gasvolumen nicht; denn 2 Moleküle HJ geben wieder 2 Moleküle (H_2 und J_2). In allen solchen Fällen muß der Dissoziationsgrad unabhängig vom Volumen sein, weil durch seine Zu- oder Abnahme die Konzentration der aufeinander einwirkenden Gase proportional zueinander sich ändert, und daher der Faktor, der sie angibt, aus der Gleichung wegfällt.

Jodwasserstoff wird auch durch das Licht zersetzt; sehr merkwürdig ist, daß diese Zersetzung monomolekular ist ($HJ = H + J$), während die durch Temperaturerhöhung erfolgende bimolekular ist. Dies läßt sich nach der folgenden, sehr allgemeinen Methode dartun. Wenn die Reaktion monomolekular ist, wird die Gleichung der Zersetzungsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = K(a - x)$. Wenn sie jedoch bimolekular ist ($2\,HJ = H_2 + J_2$), wird die Gleichung der Zersetzungsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2$. Die Integralrechnung lehrt diese Gleichungen nach K auflösen; aus der ersten ergibt sich dann (l = natürlichem Logarithmus):

(1) $$K = \frac{1}{t}\, l \frac{a}{a - x},$$

aus der zweiten:

(2) $$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a - x)}.$$

Wenn man nun x für verschiedene Werte von t bestimmt, lassen sich die Werte von K berechnen; sie müssen konstant bleiben. Je nachdem diese Konstanz bei (1) oder (2) auftritt, ist diese Reaktion uni- oder bimolekular.



Fluor.

52. Dieses Element ist zuerst von MOISSAN im Jahre 1886 aus seinen Verbindungen in Freiheit gesetzt worden. Es kommt in der Natur hauptsächlich — an Kalk gebunden — im Flußspat $CaFl_2$ und in einigen selteneren Mineralien vor.

Die große Schwierigkeit, es im freien Zustand zu erhalten, hat ihren Grund in seiner sehr großen Affinität, welche es fast mit allen anderen Elementen bereits bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen eingehen läßt. Seine Darstellung ist bis jetzt ausschließlich durch Elektrolyse von reiner wasserfreier Fluorwasserstoffsäure gelungen, in welcher Fluorkalium aufgelöst wird, um sie für den elektrischen Strom leitend zu machen.

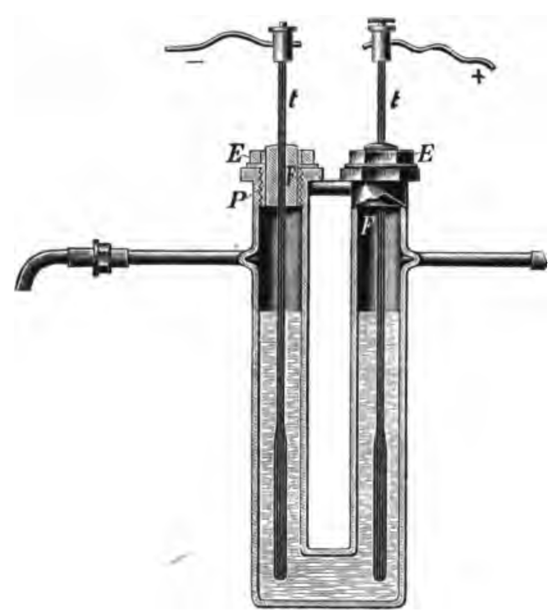


Fig. 26. Darstellung von Fluor durch Elektrolyse (nach MOISSAN).

Im folgenden ist näher angegeben, wie MOISSAN dies ausführt. In eine U-Röhre (Fig. 26) von Kupfer mit zwei seitlichen Ansatzröhren, welche ca. 300 ccm faßt, wird ein Gemisch von ungefähr 200 g wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und 60 g Fluorwasserstofffluorkalium hineingebracht. Die offenen Enden der U-Röhre werden mit den Stopfen *F* aus Flußspat geschlossen, welche mit sehr dünnem Platinblech umwickelt sind.

Die Elektroden *tt* von Platin-Iridium gehen durch den Stopfen hindurch und werden durch die kupfernen Schrauben *E*, welche dicht anschließend auf die U-Röhre aufgesetzt sind, mit Hilfe einer zwischengelegten bleiernen Scheibe *P* festgehalten.

Während der Elektrolyse wird der Apparat auf — 23° gehalten (durch siedendes Chlormethyl).

Das freie Fluor, welches an der positiven Elektrode gasförmig entweicht, wird zuerst durch ein schlangenförmiges Platingefäß geleitet, welches durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton abgekühlt ist, hauptsächlich um es von mitgeführtem Fluorwasserstoff zu befreien, welcher sich darin kondensiert. Von den letzten Resten des letzteren wird es dadurch befreit, daß man es noch

durch ein an mehreren Stellen erweitertes Platinrohr leitet, welches mit Fluornatrium beschickt ist, das den Fluorwasserstoff bindet. Das freie Fluorgas wurde von MOISSAN in einer Platinröhre aufgefangen, deren beide Enden durch Platten aus Flußspat geschlossen waren, so daß man hindurchsehen konnte. Später fand er, daß man es auch in Glasgefäßen auffangen kann, da vollkommen reines, insbesondere wasserfreies Fluor Glas nur sehr langsam angreift.

Physikalische Eigenschaften. Das Fluor ist ein Gas von gelbgrünlicher Farbe, welche schwächer ist als die des Chlors, und besitzt einen sehr stechenden Geruch. In flüssigem Zustande siedet es bei — 187° und hat hellgelbe Farbe; es kann in einem gläsernen Gefäß verdichtet werden, da es, wenn absolut trocken und von jeder Spur HFl befreit, Glas selbst bei wochenlanger Berührung nicht angreift. Sein spez. Gewicht in Gasform ist 19 (O = 16), in flüssigem Zustand 1·14 (Wasser = 1).

Chemische Eigenschaften. Das Fluor hat von allen bis jetzt bekannten Elementen die stärkste Neigung Verbindungen einzugehen. Mit Wasserstoff verbindet es sich bereits im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur unter Explosion. MOISSAN zeigte dies mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates, indem er den elektrischen Strom umkehrte, als die Fluorentwicklung im Gange war; dadurch entstand ein Gemisch von Wasserstoff und Fluor, welches augenblicklich explodierte. Auch bei — 210° verbindet sich Fluor noch augenblicklich mit Wasserstoff unter Feuererscheinung. Fein verteilter Kohlenstoff entzündet sich in Fluorgas momentan unter Bildung von CFl_4, während Chlor sich auch bei hoher Temperatur nicht direkt mit Kohlenstoff verbindet. Das Fluor vereinigt sich mit den meisten Metalloiden augenblicklich und heftig; gleichwohl verbindet es sich nicht mit Sauerstoff, selbst wenn es mit demselben auf 500° erhitzt, oder in flüssigem Zustande bei — 190° mit flüssigem Sauerstoff gemischt wird. Die Alkalimetalle (Kalium und Natrium) und die alkalischen Erdmetalle (Calcium, Strontium, Barium) entzünden sich in Fluorgas bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluoriden; fein verteiltes Eisen beginnt darin zu glühen. Kupfer bedeckt sich nur mit einer Schicht $CuFl_2$, welche es gegen weitere Einwirkung schützt; daher die Möglichkeit, das Gas in einem Apparat aus diesem Metall zu entwickeln. Gold und Platin werden von Fluor nicht angegriffen, was auffallend ist, weil diese Metalle wohl von Chlor angegriffen werden, welches sonst im allgemeinen schwächere chemische Verwandtschaft zeigt.

Fluor wirkt leicht auf Wasserstoffverbindungen ein; Wasser z. B. wird bei gewöhnlicher Temperatur dadurch in Fluorwasserstoff und Sauerstoff umgesetzt, welcher stark ozonisiert ist (bis 14 Volumprozent).

Aus Chlorkalium macht es Chlor frei unter Bildung von Fluorkalium u. s. w.

Das Molekül des gasförmigen Fluors wird durch die Formel Fl_2 dargestellt. Seine Dampfdichte beträgt 19, das Molekulargewicht ist daher 38. In Anbetracht, daß bei keiner Fluorverbindung in einem Mol weniger als 19 g Fluor gefunden werden, wohl jedoch ein Vielfaches hiervon, ist das Atomgewicht des Fluors 19 und sein Molekül Fl_2.

Fluorwasserstoff HFl.

53. Diese Verbindung hat SCHEELE im Jahre 1771 entdeckt, als er Flußspat und Schwefelsäure zusammen erhitzte:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl.$$

Dies ist noch immer die für die Darstellung dieses Stoffes gebräuchliche Methode. Man destilliert ein Gemisch von gepulvertem Flußspat und verdünnter Schwefelsäure aus Apparaten von Platin oder Blei, weil Glas durch Fluorwasserstoff augenblicklich angegriffen wird; als Destillat erhält man eine wäßrige Lösung von Fluorwasserstoff, welche in Flaschen von Blei oder Kautschuk aufbewahrt wird.

Auch durch direkte Synthese aus den Elementen (52) kann man zum Fluorwasserstoff gelangen; ferner durch Einwirkung von Wasserstoff auf eine Fluorverbindung; z. B. gibt Fluorsilber AgFl im Wasserstoffstrom erhitzt HFl.

Weiter gehört die Einwirkung von Fluor auf Wasserstoffverbindungen hierher (52); endlich kann HFl auch durch direkte Zersetzung von Verbindungen erhalten werden. Hierzu eignet sich das Fluorwasserstofffluorkalium KFl.HFl, welches beim Erhitzen HFl abgibt unter Zurücklassung von KFl. Von diesem Vorgang macht man Gebrauch, wenn man wasserfreien Fluorwasserstoff darstellen will.

Physikalische Eigenschaften. Wasserfreier HFl ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche bei 19·5° siedet und bei —102·5° fest wird. Spez. Gewicht 0·9879 bei 15° (Wasser = 1). Es hat einen äußerst stechenden Geruch, und das Einatmen seiner Dämpfe ist sehr gefährlich. In Wasser ist es sehr löslich.

Chemische Eigenschaften. Die wäßrige Lösung des Fluorwasserstoffes — die Flußsäure — besitzt völlig den Charakter einer Säure; mit Metallen entwickelt sie Wasserstoff; die edlen Metalle werden nicht davon angegriffen, ebensowenig das Blei. Die Fluoride der meisten Metalle lösen sich in Wasser, einige jedoch, wie $CuFl_2$ und $PbFl_2$, schwierig; die der Erdalkalien (Ca, Sr, Ba) sind unlöslich,

Eigenartig ist, daß die Fluoride der Alkalien sich mit einem Molekül HFl verbinden können, wofür das oben erwähnte KFl·HFl ein Beispiel ist.

Die praktisch wichtigste Eigenschaft des Fluorwasserstoffes ist, daß er Glas angreift (siehe **193**). Infolgedessen findet Fluorwasserstoff ausgedehnte Anwendung zum Ätzen auf Glas.

Das Ätzen auf Glas kann auf zweierlei Art geschehen, mit Hilfe einer Lösung von Fluorwasserstoff oder mit dem Gas selbst. Im ersten Fall ist die Ätzung glänzend durchsichtig, im zweiten Fall matt. Der gläserne Gegenstand wird mit dem Ätzgrund bedeckt, d. h. mit einer Schicht überzogen, die hauptsächlich aus Wachs besteht; in diese werden mit einem Stift die Figuren eingezeichnet, welche man auf das Glas ätzen will; dann wird der Gegenstand entweder einige Zeit in verdünnte Flußsäure getaucht oder in einen bleiernen Apparat gesetzt, in welchem sich ein Gemenge von Schwefelsäure und Fluorkalium befindet, welches durch eine sehr kleine Flamme gelinde erwärmt wird. Nur die Stellen, wo der Ätzgrund weggenommen ist, werden angegriffen, so daß, wenn man den letzteren später entfernt (mittels Terpentinöl oder Alkohol), die Figur sichtbar wird.

Die Formel des Fluorwasserstoffes ist HFl, was auf ganz analoge Weise wie für Chlor- oder Bromwasserstoff bewiesen werden kann.

Verbindungen der Halogene untereinander.

54. Die Halogene oder Salzbildner, d. h. die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod (so genannt, weil sie sich direkt mit Metallen zu Salzen verbinden) können sich untereinander zu wenig beständigen Verbindungen vereinigen; dieselben können hier nur flüchtig besprochen werden.

Wenn man Chlorgas in Brom einleitet, welches unter 10° abgekühlt ist, so bildet sich eine rotbraune flüchtige Verbindung von der Formel ClBr. Mit Jod bildet Chlor zwei Verbindungen JCl und JCl_3, welche beide aus den Elementen erhalten werden können. Ob die erste oder die zweite entsteht, hängt von der Menge des angewandten Chlors ab.

JCl ist ein rotbraunes Öl, welches langsam zu Krystallen erstarrt, die bei 24·7° schmelzen; es siedet bei 101·3°; durch Wasser wird es leicht zersetzt in Jodsäure, Jod und HCl.

JCl_3, Jodtrichlorid, kann, außer durch direkte Synthese, auch aus Jodsäure und starker Salzsäure oder durch Einwirkung von PCl_5 auf J_2O_5 erhalten werden. Es krystallisiert in langen gelben Nadeln und dissoziert sehr leicht in JCl und Cl_2. Diese Zersetzung beginnt bereits bei 25°. In wenig Wasser löst es sich fast unverändert auf; durch größere Mengen wird es teilweise zersetzt unter Bildung von HCl und Jodsäure.

Jodpentafluorid, JFl_5, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber und ist eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Von den Halogenen, mit Ausnahme des Fluors, kennt man verschiedene Sauerstoffverbindungen, welche die gemeinsame Eigenschaft

zeigen, leicht zersetzlich — unstabil — zu sein. Die meisten können sich mit Wasser verbinden und damit Säuren bilden. Oxyde, welche diese Eigenschaft zeigen, heißen Säureanhydride. Die Säuren, welche hierher gehören, besitzen alle nur ein Wasserstoffatom, und dieses kann durch Metall ersetzt werden; Säuren, in welchen ein Wasserstoffatom in dieser Weise substituiert werden kann, werden einbasische genannt.

Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O.

55. Diese Verbindung kann dargestellt werden, indem man Chlor bei niederer Temperatur über trocknes Quecksilberoxyd leitet:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 = Cl_2O + HgO \cdot HgCl_2.$$

Unterchlorigsäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbbraunes Gas; es kann durch starke Abkühlung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit kondensiert werden, welche bei $+5^{0}$ siedet. Es ist ein äußerst gefährlicher Körper, besonders im flüssigen Zustande, weil es schon durch geringe mechanische Erschütterungen heftig explodiert, indem es sich in seine Elemente zersetzt. Nur wenn alles, womit es in Berührung kommt, vollkommen frei von organischer Substanz ist, kann es ohne Zersetzung destilliert werden. Es wirkt auf Schwefel, Phosphor und Kohlenstoffverbindungen mit explosionsartiger Heftigkeit ein.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist von Balard folgendermaßen bestimmt worden: er brachte 50 Vol. dieses Gases in ein Rohr über Quecksilber und zersetzte es durch gelindes Erwärmen. Hierdurch entstand ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, welches etwas weniger als 75 Vol. einnahm. Nachdem das Chlor durch Kali weggenommen war, blieben 25 Vol. Sauerstoff übrig; es waren also 50 Vol. Chlor vorhanden gewesen, da eine beobachtete geringe Differenz dem Umstand zugeschrieben werden muß, daß ein wenig Chlor sich mit dem Quecksilber des Zersetzungsrohres verbunden hatte. 1 Vol. der Verbindung lieferte also 1 Vol. Chlor und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff. Dies entspricht der Formel Cl_2O:

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2\,Cl_2O} = \underset{2\text{Vol.}}{2\,Cl_2} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2}.$$

Die Dampfdichte der Verbindung wurde zu 3·03 (Luft = 1 oder 43·63 (O = 16) gefunden. Ihr Molekulargewicht ist daher 87·26, wodurch die Formel Cl_2O (2 Cl = 71; 0 = 16; zus. 87) bestätigt wird.

Unterchlorige Säure HClO.

56. Wenn man Cl_2O in Wasser leitet, wird es aufgenommen; die Lösung enthält unterchlorige Säure: $Cl_2O + H_2O = 2\,HClO$. Man kennt diese Verbindung nur in wäßriger Lösung; auf ihre Zusammensetzung wird aus der Zusammensetzung ihrer Salze geschlossen.

Eine solche wäßrige Lösung kann auch so gewonnen werden, daß man fein gepulvertes Quecksilberoxyd in Chlorwasser einträgt. Man kann dann destillieren und so eine reine wäßrige Lösung der Säure erhalten; oder man kann sogleich so viel HgO hinzugeben, daß das Oxychlorid $HgO \cdot HgCl_2$ entsteht, welches in Wasser unlöslich ist, so daß durch Filtration die wäßrige Lösung von HClO von der Quecksilberverbindung getrennt werden kann.

$$HgO + 2Cl_2 + H_2O = \underset{\text{löslich}}{HgCl_2} + 2ClOH.$$

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = \underset{\text{unlöslich}}{HgO,HgCl_2} + 2ClOH.$$

Eine andere Methode, um eine wäßrige Lösung von HClO zu bereiten, ist die, daß man Chlor zuerst bei niederer Temperatur auf eine Base, z. B. Kali, einwirken läßt, wodurch ein unterchlorigsaures Salz (Hypochlorit) entsteht:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O.$$

Fügt man nun hierzu vorsichtig die dem Hypochlorit äquivalente Menge Salpetersäure, so wird unterchlorige Säure frei, welche dann durch Destillation von den Salzen getrennt werden kann.

In konzentriertem Zustande hat die wäßrige Lösung der unterchlorigen Säure eine goldgelbe Farbe; sie ist unbeständig; nur verdünnte Lösungen können ohne Zersetzung destilliert werden. Sie wirkt stark oxydierend, wobei sie sich in Sauerstoff und Salzsäure zersetzt:

$$2ClOH = 2HCl + O_2.$$

Beim Zusammenbringen mit Salzsäure wird das gesamte Chlor der beiden Verbindungen in Freiheit gesetzt:

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Die Hypochlorite wirken ebenso wie die freie Säure, da schon durch sehr schwache Säuren (die Kohlensäure der Luft z. B.) unterchlorige Säure frei wird. Sie dienen deshalb vielfach als Bleichmittel (**27**); eine Lösung von NaClO (eau de Javelle) wird zu diesem Zweck verwendet, namentlich aber ist der Chlorkalk (**258**) hier zu nennen; er wird durch Behandlung von Kalk und Chlor bei ge-

wöhnlicher Temperatur gewonnen. Die bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure ist doppelt so groß, als die der Menge Chlor, welche sie enthält, sein würde, wenn diese im freien Zustand zur Wirkung käme.

$$2Cl + H_2O = 2HCl + O \text{ und } 2ClOH = 2HCl + 2O.$$

Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, daß zur Bildung eines Moleküls HClO zwei Atome Chlor nötig gewesen sind:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O.$$

Durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von HClO mit Quecksilber entsteht ein gelbbrauner Niederschlag von Quecksilberoxychlorid $n\,HgO \cdot HgCl_2$, der in Salzsäure löslich ist. Chlorwasser gibt dagegen mit Quecksilber geschüttelt weißes Hg_2Cl_2 (Kalomel). Diese Reaktionen können zur Unterscheidung der beiden Stoffe dienen.

In einer verdünnten wäßrigen Chlorlösung hat man folgendes Gleichgewicht:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO,$$

was u. a. daraus hervorgeht, daß die Lösung gegen Lackmus deutlich sauer reagiert, und daß die unterchlorige Säure durch Destillation von der Salzsäure getrennt werden kann. — Daß dennoch eine Chlorlösung anders mit Quecksilber reagiert als eine Lösung von unterchloriger Säure, hat seinen Grund darin, daß diese Spaltung des Chlors nur in geringem Umfange statthat.

Chlordioxyd ClO_2.

57. Dieses Gas entsteht, wenn Kaliumchlorat $KClO_3$ mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht wird. Die dabei zunächst frei werdende Chlorsäure zersetzt sich folgendermaßen:

$$\underset{\text{Chlorsäure}}{3HClO_3} = \underset{\text{Überchlorsäure}}{HClO_4} + 2ClO_2 + H_2O.$$

Chlordioxyd ist ein dunkelgelbes Gas. Es kann zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei 9·9° siedet und bei —79° zu einer gelben Kristallmasse erstarrt; es hat einen eigenartigen Geruch nach Chlor und verbranntem Zucker.

Das Chlordioxyd ist ein äußerst explosiver Körper; durch Erwärmen, durch mechanischen Stoß, bei der Berührung mit organischen Stoffen explodiert es mit grosser Heftigkeit; durch Licht wird es langsam zersetzt.

Von der Heftigkeit seiner oxydierenden Wirkung können die folgenden Versuche eine Vorstellung geben. 1) Man mische fein gepulverten Zucker vorsichtig mit Kaliumchlorat und füge hierzu einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure: die ganze Masse entzündet sich. Durch das frei werdende ClO_2 wird der Zucker bereits bei gewöhnlicher Temperatur verbrannt. 2) Man bringe einige Stückchen gelben Phosphor sowie einige Kristalle von Kaliumchlorat unter Wasser und lasse hierzu einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure

zufließen. Der Phosphor verbrennt dann unter Wasser mit stark glänzendem Licht.

Chlordioxyd ist in Wasser löslich. Eine solche Lösung kann man bequem herstellen, indem man eine kleine Porzellanschale in eine geräumige Kristallisierschale mit flachgeschliffenem Rand setzt; in erstere gibt man 12 g Kaliumchlorat und ein abgekühltes Gemisch von 44 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 11 ccm Wasser; in letztere 220 ccm Wasser. Die Kristallisierschale wird dann mit einer Glasplatte bedeckt. Das sich entwickelnde Chlordioxyd löst sich in dem Wasser auf und gibt ihm gelbe Färbung. Fügt man zu einer solchen Lösung eine Base, so wird ein Chlorit (58) und ein Chlorat gebildet:

$$2KOH + 2ClO_2 = \underset{\text{Kaliumchlorit}}{KClO_2} + \underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} + H_2O.$$

In verdünnter Lösung verläuft diese Reaktion sehr langsam.

Die Zusammensetzung des Chlordioxyds hat Gay-Lussac auf folgende Weise bestimmt: Er ließ das Gas durch eine Capillarröhre strömen, welche an drei Stellen zu einer Kugel aufgeblasen war. Durch Erhitzen der Röhre vor den Kugeln zersetzte er das Gas, was in dem Kapillarraum der Röhre ohne Explosion erfolgt. In den Kugeln wird demnach ein Gemisch von Sauerstoff und Chlor erhalten in solchem Verhältnis, wie diese Stoffe in dem Gas vorhanden waren. Durch Kali wurde das Chlor weggenommen und der zurückbleibende Sauerstoff in eine Gasmeßröhre übergeführt. Da der Inhalt der Kugeln ebenfalls bekannt war, waren nunmehr die nötigen Daten gegeben, um das Volumverhältnis von Sauerstoff und Chlor zu ermitteln. Es ergab sich, daß in 100 Vol. 67·1 Vol. Sauerstoff und 32·9 Vol. Chlor vorhanden waren. Dieses Verhältnis ist sehr nahe gleich dem von 1 : 2, was mit der Formel ClO_2 übereinstimmt:

$$\underset{\text{2 Vol.}}{2ClO_2} = \underset{\text{1 Vol.}}{Cl_2} + \underset{\text{2 Vol.}}{2O_2}.$$

Dieser Formel entspricht auch die Dampfdichte, welche bei 10·5° zu 34·5 bestimmt wurde, während die Formel ClO_2 $\frac{35 \cdot 5 + 2 \times 16}{2} = 33 \cdot 7$ verlangt.

Chlorige Säure $HClO_2$.

58. Diese Säure ist in reinem Zustand nicht bekannt. Ihr Natriumsalz wird leicht erhalten durch Einwirkung von Natriumperoxyd auf die wäßrige Lösung von Chlordioxyd:

$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2.$$

Fügt man zu dieser Lösung eine solche von Bleiacetat, so schlägt Bleichlorit $Pb(ClO_2)_2$ in Gestalt gelber Kristallblättchen nieder, welche schon bei

100° explodieren. Das Anhydrid der chlorigen Säure, welchem die Formel Cl_2O_3 zukäme, ist unbekannt.

Chlorsäure $HClO_3$.

59. Das Material für die Darstellung der Chlorsäure ist Kalium- oder Baryumchlorat $Ba(ClO_3)_2$. Setzt man der Lösung des letzteren verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt Baryumsulfat nieder und man erhält eine verdünnte Lösung von Chlorsäure, welche von dem $BaSO_4$ abfiltriert und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet wird. Man kann so eine Lösung von 40%iger Chlorsäure erhalten; sucht man dieselbe noch über diese Grenze hinaus zu konzentrieren, so tritt Zersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Überchlorsäure ein. Die konzentrierte Säure ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; Holz oder Papier entzünden sich, wenn sie damit in Berührung kommen. Sie oxydiert Salzsäure — dabei entwickelt sich Chlor — ferner Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w. — Dies alles auch in verdünntem Zustande. Gibt man zu einer verdünnten Lösung von Chlorsäure eine Indigolösung, so wird dieselbe nicht entfärbt; wohl aber, wenn ein wenig schweflige Säure hinzugebracht wird, durch welche die Chlorsäure zu einem niedrigeren Oxyd reduziert wird. Diese Reaktion ist für die Säure charakteristisch.

Die Salze sind alle in Wasser löslich, das Kaliumsalz jedoch schwierig.

Die Zusammensetzung dieser Säure hat Stas durch Analyse von Silberchlorat festgestellt. Eine genau gewogene Menge des letzteren wurde durch eine Lösung von schwefliger Säure zu Chlorsilber reduziert und dieses abfiltriert und gewogen. Da er die Zusammensetzung des Chlorsilbers durch seine früheren Untersuchungen genau kannte, war damit die Analyse des Silberchlorats vollendet. So fand Stas, daß Silberchlorat

56·3948%	Silber,
18·5227%	Chlor,
25·0795%	Sauerstoff,
Sa. 100·0000	

enthält. Das Atomgewicht des Silbers ist 107·93, das des Chlors 35·45, das des Sauerstoffes 16·0. Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Atome in diesem Salze:

$$\frac{56\cdot3948}{107\cdot93} = 0\cdot52; \quad \frac{18\cdot5257}{35\cdot45} = 0\cdot52; \quad \frac{25\cdot0795}{16\cdot00} = 1\cdot58;$$

ein Verhältnis, welches sehr nahe gleich 1 : 1 : 3 ist, woraus dem-

nach für das chlorsaure Silber die empirische Formel $AgClO_3$ und $HClO_3$ für die Säure selbst folgt.

Überchlorsäure $HClO_4$.

60. Diese Verbindung wird erhalten, indem man Kaliumperchlorat mit einem Überschuß von 96—97·5°/₀iger Schwefelsäure im Vakuum destilliert:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4.$$

Reine Überchlorsäure siedet bei 39° unter 56 mm Druck. Ihr spez. Gewicht D^{22}_4 ist 1·764. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche in einer Mischung von Kohlensäure und Alkohol nicht fest wird. Sie zersetzt sich langsam, wobei sie sich dunkel färbt. Mit Wasser bildet Überchlorsäure verschiedene Hydrate, wovon das bekannteste $HClO_4 + H_2O$ ist, welches kristallisiert ist und bei 50° schmilzt; mit mehr Wasser entsteht eine dicke, ölige Flüssigkeit, ähnlich wie konzentrierte Schwefelsäure. Eine solche Säure enthält 71·6°/₀ $HClO_4$; sie destilliert konstant bei 203° und besitzt das spez. Gewicht 1·82. Die verdünnte Lösung der Überchlorsäure ist beständig.

Im konzentrierten Zustand ist Überchlorsäure ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; auf Holz oder Papier getröpfelt verursacht sie explosionsartige Entzündung; auf der Haut erzeugt sie sehr schmerzhafte Wunden. In verdünntem Zustande dagegen gibt sie ihren Sauerstoff lange nicht so leicht ab wie Chlorsäure. Sie kann z. B. mit Salzsäure schwach erwärmt werden, ohne daß Chlor entwickelt wird, und auch durch schweflige Säure wird sie nicht reduziert. Hierdurch und daran, daß sie mit Schwefelsäure nicht ClO_2 liefert, kann man sie von der Chlorsäure unterscheiden.

Die überchlorsauren Salze, die *Perchlorate*, sind alle in Wasser löslich; Kalium- und noch mehr Rubidiumperchlorat sind jedoch in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Die Zusammensetzung der Überchlorsäure ist auf analoge Weise wie die der Chlorsäure durch die Analyse eines Salzes, hier des Kaliumsalzes, bestimmt worden. Eine gewogene Menge des letzteren wird erhitzt, wodurch aller Sauerstoff abgegeben wird. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge desselben an. Die Analyse des zurückbleibenden Chlorkaliums KCl liefert den Kalium- und Chlorgehalt des Salzes. Aus diesen Daten läßt sich auf dieselbe Weise wie bei der Chlorsäure die empirische Formel $KClO_4$ für das Salz, und $HClO_4$ für die Säure selbst ableiten.

Chlorheptoxyd Cl_2O_7 ist das Oxyd, welches der Überchlorsäure entspricht:

$$2HClO_4 - H_2O = Cl_2O_7;$$

man erhält es, wenn man Überchlorsäure unterhalb — 10° langsam mit Phosphor-

pentoxyd zusammenbringt. Durch Destillation auf dem Wasserbad wird es als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 82° siedet. Es ist beständiger wie die übrigen Oxyde des Chlors; es greift in der Kälte weder Papier noch Schwefel oder Phosphor an.

Sauerstoffverbindungen des Broms.

61. Vom Brom kennt man keine Verbindungen mit Sauerstoff allein, dagegen wohl zwei Sauerstoffsäuren, nämlich die unterbromige und die Bromsäure.

Unterbromige Säure, $HBrO$, kann auf dieselbe Weise erhalten werden wie $HClO$, nämlich durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxyd; die verdünnte Lösung kann im Vakuum destilliert werden und hat völlig analoge Eigenschaften wie die unterchlorige Säure.

Bromsäure, $HBrO_3$, kann durch Schwefelsäure aus dem Baryumsalz oder aus dem Silbersalz mittels Bromwasser in Freiheit gesetzt werden:

$$5\,AgBrO_3 + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = \underset{\text{unlöslich}}{5\,AgBr} + 6\,HBrO_3 .$$

Sie bildet sich auch, wenn in Bromwasser Chlor eingeleitet wird:

$$Br_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HBrO_3 + 10\,HCl.$$

Sie stimmt in ihren Eigenschaften sehr mit der Chlorsäure überein; durch viele Reduktionsmittel wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w. wird ihr der gesamte Sauerstoff entzogen. Die meisten Salze sind in Wasser schwer löslich; beim Erhitzen geben sie ihren ganzen Sauerstoff ab.

Sauerstoffverbindungen des Jods.

62. Gibt man Jod zu kalter verdünnter Kali- oder Natronlauge, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche, frisch bereitet, andere Eigenschaften besitzt, wie später. Frisch bereitet bleicht sie Indigolösung; sehr schwache Säuren machen Jod frei. Später verschwinden diese beiden Eigenschaften. Man muß deshalb annehmen, daß zuerst das Hypojodit KOJ gebildet wird, welches sich langsam in KJ und KJO_3 umwandelt. Beim Kochen erfolgt diese Umwandlung fast augenblicklich.

Jodpentoxyd, J_2O_5, ist das Anhydrid der Jodsäure, da es durch Erhitzen dieser Säure auf 170° erhalten werden kann:

$$2\,HJO_3 = H_2O + J_2O_5,$$

und beim Lösen in Wasser Jodsäure zurückgibt. Es ist ein weißer, kristallinischer Körper, der sich bei 300° in die Elemente zersetzt.

Jodsäure, HJO_3, wird am besten durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure dargestellt:

$$2\,J_2 + \underset{\text{Salpetersäure}}{10\,HNO_3} = 6\,HJO_3 + \underset{\text{Stickoxyd}}{10\,NO} + 2\,H_2O.$$

Jodsäure ist kristallisiert und in Wasser leicht löslich; sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; Salzsäure z. B. liefert damit Chlor:

$$2\,HJO_3 + 10\,HCl = J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O.$$



Mit HJ setzt sie sich augenblicklich um, unter Abscheidung des gesamten Jods beider Verbindungen:

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J.$$

Die meisten Salze der Jodsäure, die Jodate, sind in Wasser schwer löslich; ziemlich leicht löslich sind die der Alkalimetalle.

Überjodsäure, $HJO_4 + 2H_2O$, kann erhalten werden durch Einwirkung von Jod auf Überchlorsäure:

$$HClO_4 + J + 2H_2O = HJO_4 \cdot 2H_2O + Cl.$$

Sie bildet eine farblose Kristallmasse, die sich bei 140° total in J_2O_5, Sauerstoff und Wasser zersetzt (**145**).

Nomenklatur.

63. Die Art der Benennung der verschiedenen Halogensauerstoffsäuren ist allgemein auch für die Säuren andrer Elemente im Gebrauch. Die bekannteste Säure trägt gewöhnlich den Namen des Elementes mit dem Zusatz: -„säure"; so Chlorsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. Säuren, die mehr Sauerstoff enthalten, werden angedeutet durch ein vorgesetztes: „über", „hyper" (abgekürzt „per"); so Überchlorsäure (Hyper-, Perchlorsäure), Überschwefelsäure u. s. w. Die Säuren, welche weniger Sauerstoff enthalten, heißen „...ige Säuren": Chlorige Säure, schweflige Säure, phosphorige Säure. Enthalten sie noch weniger Sauerstoff, so werden sie „unter....ige Säure" genannt: z. B. „unterchlorige Säure, unterschweflige Säure, unterphosphorige Säure".[1]

Die Salze der am meisten bekannten Säuren haben im Auslaut -at: Kaliumchlorat, -sulfat, -phosphat. Die Salze der ....igen Säuren heißen ....ite: Kaliumchlorit, -sulfit, -phosphit. Die unter ....igsauren Salze endlich Hypo....ite: Natriumhypochlorit, -hyposulfit, -hypophosphit.

Was die Oxyde anlangt, so bezeichnet man die bekanntere, gewöhnliche Sauerstoffverbindung als Oxyd schlechtweg: Kupferoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd. Existieren Sauerstoffverbindungen mit weniger Sauerstoff als diese, so heißen sie ....oxydule: Kupferoxydul,

---

[1] Ein analoges Prinzip gilt für die lateinische Bezeichnung, welche das „Arzneibuch für das Deutsche Reich" (Pharmacopoea Germanica, editio III) führt und die infolgedessen auch im Handel (in den Preislisten chemischer Fabriken) noch sehr gebräuchlich ist. Die Säuren der im Text zuerst genannten Art (Element mit der Anhängung „säure") werden lateinisch mit der Endung „-icum" bezeichnet; z. B. acidum phosphoricum (Phosphorsäure), acid. sulfuricum (Schwefelsäure), acidum arsenicicum (Arsensäure). Die „....igen Säuren" werden durch die Endung „....osum" charakterisiert, z. B. acidum sulfurosum (schweflige Säure), acidum arsenicosum (arsenige Säure) u. s. w.

Quecksilberoxydul. Gibt es Sauerstoffverbindungen mit mehr Sauerstoff, als die als Oxyd bezeichnete enthält, so nennt man sie Superoxyde oder Peroxyde: Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd. Häufig wird die Anzahl Sauerstoffatome eines Oxyds auch durch das lateinische oder griechische Zahlwort bezeichnet: Chlordioxyd, Jodpentoxyd u. s. w.

Übersicht der Halogengruppe.

64. Aus dem Vorstehenden geht deutlich hervor, daß die Eigenschaften der Halogene und ihrer Verbindungen große Übereinstimmung untereinander zeigen. Bei näherer Betrachtung ergibt sich, daß mit steigendem Atomgewicht eine graduelle Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften Hand in Hand geht. Betrachten wir z. B. die physikalischen Eigenschaften:

	Fl	Cl	Br	J
Atomgewicht	19	35·45	79·96	126·85
Schmelzpunkt	—	− 102·00	− 7·00	+ 113·00
Siedepunkt	—	− 33·00	+ 63·00	+ 200·00
Spez. Gew. (flüssig oder fest)	—	1·33	3·18	4·97
Farbe	schwach gelbgrün	gelbgrün	braun	schwarzviolett

Man sieht, daß mit der Zunahme des Atomgewichtes auch die Zahlenwerte der physikalischen Konstanten im großen und ganzen ansteigen. Die rein metalloide Natur des Fl, Cl, Br findet man auch beim Jod wieder, wenn auch bei diesem ein äußerliches Kennzeichen der Metalle, der Metallglanz, ins Auge fällt.

Die Verwandtschaft zum Wasserstoff nimmt mit steigendem Atomgewicht ab; wir sahen, daß das Fluor sich bereits im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur unter Explosion mit diesem Element verbindet; Jod vereinigt sich ausschließlich bei höherer Temperatur direkt mit Wasserstoff und diese Verbindung ist durch Wärme leicht zu zerlegen. Dagegen sind die Sauerstoffverbindungen um so beständiger, je höher das Atomgewicht des Halogens ist. Während ein Halogen mit niedrigerem Atomgewicht ein Halogen von höherem Atomgewicht aus dessen H-Verbindung verdrängt, z. B.:

$$HJ + Cl = HCl + J,$$

kann umgekehrt ein Halogen von höherem Atomgewicht ein solches von niedrigerem Atomgewicht aus dessen Sauerstoffverbindungen in Freiheit setzen:

$$KClO_3 + J = KJO_3 + Cl.$$

Elektrolytische Dissoziation.

65. In **30** wurde mitgeteilt, daß die Eigenschaften des trocknen Chlorwasserstoffes und diejenigen seiner wäßrigen Lösung sehr verschieden sind. Auch wurde schon erwähnt, daß viele Stoffe eine analoge Änderung erleiden, wenn sie in Wasser gelöst werden. Wir müssen jetzt die Natur dieser Änderung näher betrachten. Untersucht man die wäßrige Lösung einer Säure, einer Base oder eines Salzes von bekanntem Gehalt auf ihre Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung, so stimmt diese nicht mit der berechneten überein. Beide sind höher als die dafür berechneten Werte (**43**). Eine $1^{0}/_{0}$ige Kochsalzlösung würde z. B., da die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser 19 beträgt (**43**), also AM = 19 ist, eine Gefrierpunktserniedrigung von $\frac{19}{58\cdot5} = 0\cdot325^{0}$ zeigen müssen. (58·5 = Molekulargewicht von NaCl.) In Wirklichkeit ist diese aber 1·9 mal größer und beträgt 0·617°. Da der osmotische Druck der Gefrierpunktserniedrigung proportional ist (**42**), so folgt daraus, daß auch dieser größer ist, als die Rechnung verlangt.

Eine analoge Erscheinung ist bei Gasen bekannt. In ziemlich zahlreichen Fällen ist in einem bestimmten Volumen der Druck, den eine bestimmte Gewichtsmenge Gas bei einer bestimmten Temperatur ausübt, größer als die Berechnung angibt. Man erklärt dies durch die Annahme einer Spaltung der Gasmoleküle; die Anzahl frei sich bewegender Teilchen ist dann größer und demzufolge auch der Druck. Diese Erscheinung wird *Dissoziation* genannt (**49**).

Es liegt nahe, bei dem anormal großen osmotischen Druck an eine ähnliche Erklärung zu denken, also an eine Spaltung der Moleküle in mehrere sich frei bewegende Teilchen. Eine Schwierigkeit erhebt sich hierbei jedoch darin, wie man sich eine solche Spaltung vorstellen soll. Bei Lösungen von Salzen in Wasser würde man an eine hydrolytische Spaltung (d. h. in freie Base und Säure, **239**) denken können, die dann bei verdünnten Lösungen der Salze starker Säuren und Basen vollkommen sein müßte, da der osmotische Druck solcher Lösungen bei Konzentrationen von beispielsweise $^{1}/_{10}$-normal (**93**) ungefähr das Doppelte des berechneten Wertes beträgt. Gegen eine derartige Annahme bestehen jedoch gewichtige Bedenken, namentlich daß es nicht geglückt ist, eine solche Lösung durch Diffusion in die vermeintlich darin anwesende freie Base und die freie Säure zu scheiden, und zweitens — was noch wichtiger ist —, daß auch Säuren und Basen für sich allein in wäßriger Lösung

einen größeren osmotischen Druck, als der berechnete ist, ausüben; bei diesen ist jedoch hydrolytische Spaltung ausgeschlossen.

Die Frage, welcher Art die Spaltung sein müsse, hat ihre Beantwortung auf Grund der Beziehung gefunden, die zwischen dem anormalen osmotischen Druck und der elektrolytischen Stromleitung besteht. ARRHENIUS beobachtete, daß nur diejenigen Stoffe, welche in wäßriger Lösung den elektrischen Strom leiten, nämlich Säuren, Basen und Salze, die in Betracht kommenden Abweichungen im osmotischen Druck zeigen. Werden diese Stoffe jedoch statt in Wasser in einer andern Flüssigkeit gelöst, so leitet eine solche Lösung die Elektrizität nicht, aber ihr osmotischer Druck ist jetzt normal geworden. Hierdurch wird die Beziehung, die zwischen diesen scheinbar sehr heterogenen Erscheinungen besteht, erkennbar.

Um diese Beziehung zu verstehen, ist es notwendig zu wissen, welche Vorstellung man sich von der elektrolytischen Stromleitung macht. Betrachten wir z. B. Salzsäure. Vollkommen trocknes Salzsäuregas leitet den elektrischen Strom nicht; ebensowenig vollkommen reines Wasser. Wird jedoch Salzsäuregas in Wasser gelöst, so erhält man eine Flüssigkeit, welche die Elektrizität sehr gut leitet. Es muß also zwischen dem Wasser und dem Chlorwasserstoff eine gewisse Einwirkung stattgefunden haben. Wir sind früher (29) zum selben Schluss gekommen, als sich ergab, daß die Lösung von Salzsäuregas nicht dem HENRY'schen Gesetze gehorcht. Da Chlorwasserstoff beim Durchgehen des Stromes in Wasserstoff und Chlor zerlegt wird, das Wasser dagegen unverändert bleibt, so muß man annehmen, daß es die Chlorwasserstoffmoleküle sind, die eine Veränderung erlitten haben.

Die Erscheinungen der elektrolytischen Stromleitung werden voll und ganz durch die Annahme erklärt, daß die Veränderung, welche die Salzsäure erlitten hat, in einer Spaltung ihrer Moleküle in elektrisch geladene Atome (Ionen) besteht. Diese Spaltung kann vollkommen oder teilweise erfolgt sein, was unter anderm von der Konzentration der Lösung abhängt. Geht ein Strom durch die Lösung, dann werden die negativ geladenen Chlorionen (die Anionen) nach der positiven Elektrode (Anode) gezogen, sie werden bei der Berührung mit derselben elektrisch neutral und entweichen aus der Flüssigkeit. Ebenso wandern die positiv geladenen Wasserstoffionen (Kationen) an die negative Elektrode (Kathode). Hierin besteht die Stromleitung, an der die ungespaltenen Moleküle keinen Anteil nehmen. Diese Spaltung der Moleküle führt den Namen elektrolytische Dissoziation oder Ionisation.

Damit dieselbe auch Rechenschaft von dem zu hohen osmo-



das, was man mit einem recht unbestimmten Ausdruck die Stärke einer Säure oder einer Base nennt.

Schon im achtzehnten Jahrhundert hatte man gefunden, daß eine Säure eine andere aus ihren Salzen vertreiben kann. Fügt man z. B. zu Soda Salzsäure, so wird Kohlensäure frei und es bildet sich Kochsalz. Dasselbe gilt auch für Basen: aus Eisenchlorid wird durch Hinzufügen von Kali Eisenhydroxyd und Kaliumchlorid erhalten. Die Säure oder Basis, welche im stande ist, eine andere aus ihren Salzen zu treiben, wurde die stärkere genannt.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß diejenigen Säuren und Basen die stärksten sind, welche bei gleicher Verdünnung am meisten ionisiert sind. Salzsäure ist z. B. stärker als Flußsäure. Bei einer Verdünnung von 1 Mol pro 1 Liter ist die erstere zu 80 % in Ionen gespalten, die letztere nur zu 3 %.

Wir haben früher bemerkt (**30**), daß Säuren blaues Lackmus röten, Basen rotes Lackmus bläuen. Es liegt auf der Hand, die Ursache dieser gemeinsamen Eigenschaften der Säuren einerseits, der Basen andrerseits in dem zu suchen, was alle Säurelösungen gemein haben, nämlich in den Wasserstoffionen, und in dem, was alle Lösungen von Basen gemein haben, nämlich in den Hydroxylionen. Man kann daher sagen, daß das H-Ion saure, das OH-Ion alkalische Reaktion verursacht. Die Reaktionen zwischen Säuren, Basen und Salzen in wäßriger Lösung sind fast stets Reaktionen zwischen ihren Ionen. Wir werden dies später an vielen Beispielen dartun; hier vorderhand nur an folgendem: Wenn man die verdünnte Lösung einer Base und einer Säure mischt, erhält man eine Salzlösung (**30**). Um zu verstehen, welche Reaktion dabei stattfindet, ist es notwendig zu wissen, daß in verdünnter Lösung die meisten Salze fast ganz in Ionen gespalten sind. Das Wasser selbst jedoch ist nur für einen äußerst geringen Betrag ionisiert. Im Gleichgewicht

$$H_2O \rightleftarrows HO' + H^{\cdot}$$

ist also nur sehr wenig vom rechts stehenden System anwesend. Wenn man nun verdünnte Lösungen einer Säure und einer Basis miteinander mischt, so haben wir in einer Lösung zusammen $M^{\cdot} + OH'$ und $Z' + H^{\cdot}$. Von diesen vier Ionen können $M^{\cdot}$ und Z' frei nebeneinander existieren; nicht aber $H^{\cdot} + OH'$, denn diese müssen sich, nach dem eben Gesagten, fast völlig zu Wasser vereinigen.

Es ist nun auch leicht zu verstehen, wie es kommt, daß eine starke (d. h. fast ganz ionisierte) Säure eine schwache (d. h. wenig ionisierte) aus ihrem Salze austreiben kann. Versetzen wir z. B. eine

Lösung von Fluornatrium mit Salzsäure, von beiden 1 Liter enthaltend 1 Mol, so haben wir:

$$H^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + Fl'.$$

Da jedoch das Gleichgewicht

$$H^{\cdot} + Fl' \rightleftarrows HFl$$

weit nach rechts verschoben liegt, so enthält die Lösung viel mehr dieser Ionen als im Gleichgewichtszustand möglich ist; während die Ionen Cl' und Na˙ nebeneinander existenzfähig sind, müssen jene sich also vereinigen. Das heißt in andern Worten: es hat sich Kochsalz und Flußsäure gebildet.

Als ARRHENIUS im Jahre 1887 die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation aufstellte, stieß dieselbe anfangs auf vielfachen Widerspruch. Sie brachte in manchen bis dahin geltenden Anschauungen geradezu eine Umwälzung hervor. Verbindungen, wie HCl, $NaNO_3$ und andre, die man als die stabilsten betrachtet hatte, sollten nach ARRHENIUS' Theorie schon beim Lösen in Wasser zerfallen; widersinnig erschien es geradezu, in einer Lösung wie von KJ freies Kalium und freies Jod anzunehmen, da doch Kalium in Berührung mit Wasser augenblicklich Wasserstoff entwickelt und KOH gibt, und da eine KJ-Lösung farblos ist, während Jodlösungen braun sind.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist zu bemerken, daß gerade die Lösungen derartiger, stark ionisierter Verbindungen am reaktionsfähigsten sind, was also eher auf eine Lockerung der Bindung ihrer Atome, als auf einen sehr festen Zusammenhang derselben hindeutet. Was ferner das Beispiel der Jodkaliumlösung und ähnliche Fälle anlangt, so darf man Atome und Ionen nicht verwechseln. Die Lösung von KJ (um bei diesem Beispiel zu bleiben) enthält ebenso wenig freies Kalium wie freies Jod, sondern Ionen Kalium und Ionen Jod. Die Atome aber müssen einen ganz andern Energieinhalt besitzen wie die mit einer starken elektrischen Ladung behafteten Ionen. Dieser Energieinhalt ist es, welcher die Eigenschaften der Körper bedingt; und da dieser augenscheinlich bei den Ionen ein ganz andrer ist wie bei den Atomen, so ist es durchaus natürlich, daß jene andre Eigenschaften zeigen als diese.

Schwefel.

67. Den Schwefel kannte man schon im Altertum. Er kommt frei in der Natur vor, hauptsächlich in der Nachbarschaft tätiger oder erloschener Vulkane; von dem begleitenden Gestein wird er



durch Ausschmelzen getrennt. Sizilien ist eine Hauptfundstätte; aber auch in Spanien, auf Island, in Japan, in den Vereinigten Staaten von Amerika (Yellowstone Park) und in Mexiko werden große Mengen Schwefel gefunden.

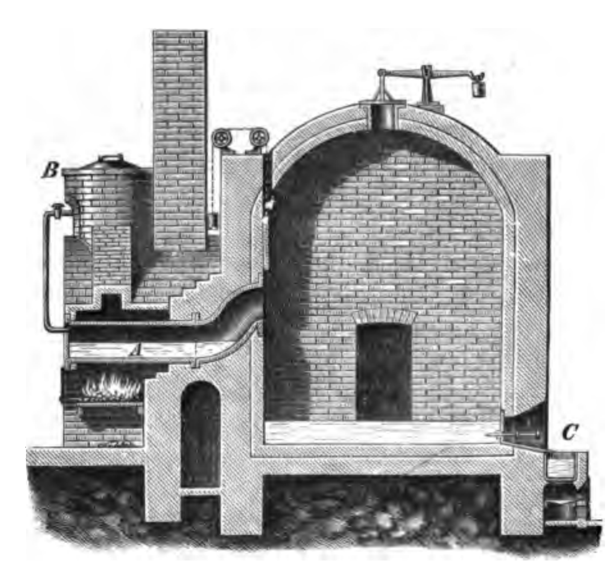


Fig. 27. Destillation des Schwefels.

Der ausgeschmolzene Schwefel ist noch nicht rein. Er wird durch Destillation (Fig. 27) gereinigt.

Der rohe Schwefel wird in *B* geschmolzen und flüssig in den gußeisernen Cylinder *A* abgelassen, welcher über den Siedepunkt des Schwefels erhitzt ist. Die Dämpfe werden in eine große gemauerte Kammer geleitet, welche mit Sicherheitsventilen versehen ist, um die Luft herauszulassen. Wird die Destillation langsam geleitet, so daß die Temperatur der Kammer nicht über den Schmelzpunkt des Schwefels steigt, so setzt sich dieser in Form eines feinen Pulvers als Schwefelblume ab (ebenso wie Wasserdampf, wenn man ihn plötzlich unter 0° abkühlt, Schnee gibt). Bei schnell verlaufender Destillation dagegen sammelt sich auf dem Boden der Kammer eine Schicht flüssigen Schwefels, die in *C* abgelassen und dann in schwach konisch geformte Holzformen gegossen wird. Dies ist der Stangenschwefel.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche zum Teil zu seiner Gewinnung dienen, sei der Pyrit oder Schwefelkies FeS_2 erwähnt, welcher Schwefel beim Erhitzen abgibt:

$$2FeS_2 = Fe_3S_4 + 2S.$$

Die Verbindungen von Schwefel mit Metallen werden Kiese, Blenden (Zinkblende) oder Glanze (Bleiglanz) genannt. Auch in den natürlichen Sulfaten kommt der Schwefel vor; deren Hauptvertreter ist der Gips ($CaSO_4 + 2H_2O$). Als Bestandteil der Eiweißstoffe kommt Schwefel auch in der organischen Natur vor.

Physikalische Eigenschaften. Der Schwefel kann in verschiedenen Formen auftreten; die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form

ist fest, von gelber Farbe und kristallisiert. Schmelzpunkt 114·5°; Siedepunkt 450°. Geschmolzener Schwefel ist etwas oberhalb seines Schmelzpunktes eine bewegliche gelbe Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen wird seine Farbe viel dunkler und die Flüssigkeit zugleich sehr zähe. Bei 250° kann sie nicht mehr ausgegossen werden; oberhalb 300° wird sie jedoch wieder beweglich, während die dunkle Farbe bestehen bleibt. Bei 450° tritt Sieden ein, wobei sich orangegelbe Dämpfe von Schwefel entwickeln; bei 500° ist der Dampf rot, oberhalb dieser Temperatur wird er wieder heller. Beim Erkalten wiederholen sich diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Bei —80° ist der Schwefel fast farblos.

Der Schwefel ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, er löst sich jedoch leicht in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel (S_2Cl_2). 100 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff lösen 46 Gewichtsteile Schwefel bei 22° auf.

Das Molekulargewicht ist bei diesem Element mehr als bei irgend einem andren von der Temperatur abhängig. Für den in Schwefelkohlenstoff und in geschmolzenem Naphtalin gelösten Schwefel hat die Bestimmung der Siedepunktserhöhung bezw. der Gefrierpunktserniedrigung die Molekularformel S_8 ergeben. Im gasförmigen Zustande ändert sich die Dichte von 7·937 bei 467·9° bis 2·23 bei 860° (Luft = 1) und bleibt dann konstant sogar bis 1040°. Bei der niedrigsten Temperatur besteht Schwefeldampf also aus S_8 Molekülen und bei 860° aus nur S_2 Molekülen. Beim Siedepunkt des Schwefels (450°) ändert sich die Dampfdichte mit dem Druck, wie in der Tabelle angegeben ist.

Druck in mm Quecksilber	Dampfdichte (Luft = 1)	Dampfdichte entsprechend
14·0	4·85	S_4 = 4·43
20·5	6·08	S_5 = 5·54
39·1	6·60	S_6 = 5·65
81·6	7·51	S_7 = 7·75
104·2	7·63	S_8 = 8·86
539·2	7·89	

Diese zeigt, daß die Dampfdichte schnell zunimmt bei niedrigem Druck, und langsam, wenn der Druck über 100 mm hinausgeht. Jedenfalls ist die Zunahme allmählich Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Dissociation von S_8 Molekülen in S_2 Molekülen ständig fortschreitet, bis sie vollendet ist, und daß in den Zwischenräumen der Dampf eine Mischung von S_2 und S_8 ist.

68. Allotrope Zustände. Das Vermögen des Schwefels, Moleküle von verschiedener Größe zu bilden, ist wahrscheinlich auch die Ursache für die Existenz seiner vielen allotropen Formen; man kennt deren im festen Zustande mindestens vier, während im flüssigen Zustande die zähe Modifikation auch als Allotropie angesehen werden kann.

Die festen allotropen Zustände kann man einteilen in kristallisierte und amorphe. Der Schwefel ist dimorph; er kristallisiert sowohl rhombisch wie monoklin. Durch Temperaturerhöhung geht die erstere Form in die zweite über (**70**).

Rhombischen Schwefel kann man in schönen Kristallen erhalten, wenn man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten läßt. Monokliner Schwefel kann auf folgende Weise schön erhalten werden: Man schmilzt Schwefel in einem großen Tiegel und läßt langsam soweit erkalten, bis sich beim Erstarren eine Kruste über der Schmelze gebildet hat. Diese stößt man durch und gießt den noch flüssigen Schwefel aus. Die Wände des Tiegels findet man dann bedeckt mit langen, gelben, glashellen Nadeln. Diese werden nach Ablauf einiger Stunden matt und zerbrechlich und zerfallen dann bei der leisesten Berührung zu einem Pulver, das aus rhombischen Schwefelkristallen besteht.

Amorpher Schwefel kann auf zweierlei Weise erhalten werden und besitzt danach verschiedene Eigenschaften. Man kennt nämlich in Schwefelkohlenstoff löslichen und unlöslichen amorphen Schwefel.

Der erstere wird durch Zersetzung einiger Schwefelverbindungen erhalten. Wenn Schwefelwasserstoff an der Luft steht, so scheidet sich Schwefel in der Form eines weißen Pulvers ab. Die Polysulfide (CaS_n, K_2S_n u. s. w.) liefern bei der Zersetzung durch eine Säure eine weiße, milchig getrübte Flüssigkeit, welche äußerst feine Teilchen amorphen Schwefels enthält. In beiden Fällen entsteht neben in Schwefelkohlenstoff löslichem, stets auch etwas unlöslicher Schwefel.

Der unlösliche Schwefel kann am besten folgendermaßen bereitet werden: Schwefel wird geschmolzen und dann noch weiter erhitzt, bis er zähflüssig geworden ist oder noch höher. Dann wird er in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, wodurch die halbfeste plastische Modifikation erhalten wird, welche nach einigen Stunden spröde wird. Ist der Schwefel in diesen Zustand gelangt, so ist er dann (bis auf einen sehr geringen Teil) in Schwefelkohlenstoff unlöslich; der plastische Schwefel geht nach einiger Zeit in den rhombischen über; plötzlich erfolgt diese Umwandlung bei 95° unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwicklung.

69. *Chemische Eigenschaften.* Der Schwefel kann sich direkt mit vielen Elementen verbinden, und zwar sowohl mit Metalloiden wie mit Metallen. In **10** wurde bereits angegeben, daß er an der Luft oder in Sauerstoff erhitzt mit blauer Flamme brennt. Mit den Halogenen, mit Wasserstoff u. a. vereinigt er sich direkt. Beim Erhitzen mit Eisenpulver erfolgt Reaktion unter heftiger Wärmeentwicklung (**20**). Kupfer verbrennt unter Feuererscheinung im



Dampf von kochendem Schwefel. Reibt man Quecksilber in einem Mörser mit Schwefel zusammen, so entsteht schwarzes HgS.

Die Schwefelverbindungen der Metalle heißen Sulfüre oder Sulfide, je nachdem sie den Oxydulen oder den Oxyden entsprechen: Cu_2S Kupfersulfür, CuS Kupfersulfid.

Der Übergangspunkt.

70. Wie in **68** bemerkt, kann der Schwefel in zwei Formen kristallisieren, rhombisch und monoklin. Diese Formen können ineinander übergehen; die eigentümlichen Erscheinungen, welche dabei auftreten, verdienen eine nähere Betrachtung. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefel rhombisch und bleibt dies bis die Temperatur 95·4° erreicht ist; oberhalb der letzteren erfolgt langsame, aber vollständige Umwandlung in die monokline Form. Umgekehrt geht die monokline Modifikation, wenn man unter 95·4° abkühlt, völlig in die rhombische über. Bei der genannten Temperatur sind die zwei Modifikationen nebeneinander beständig; oberhalb derselben kann nur die monokline, unterhalb nur die rhombische auf die Dauer bestehen. Derartige Erscheinungen kommen ziemlich häufig vor; die Temperatur, bei welcher das eine System in das andre übergeht, heißt der Übergangspunkt. Dieser Übergangspunkt zeigt große Analogie mit dem Schmelzpunkt. Wie sich z. B. Wasser unterhalb 0° in Eis verwandelt, und Eis oberhalb 0° wieder in Wasser, so ist bei einem System von Stoffen, die einen Übergangspunkt besitzen, unterhalb desselben nur das eine, oberhalb desselben nur das andre System beständig.

Die theoretische Erklärung ist für beide Erscheinungen auch ganz die gleiche. Betrachten wir einen Körper, z. B. Eis, bei einer Temperatur, die sehr wenig niedriger als sein Schmelzpunkt liegt, und tragen wir die Dampfspannung (P) bei Veränderung der Temperatur (T) in ein Koordinatensystem OTP ein. Man erhält dadurch eine Linie, die in Fig. 28 durch *Eis* bezeichnet ist. Setzt man diese Dampfspannungskurve über den Schmelzpunkt hinaus fort, so beobachtet man, daß sie bei diesem einen Knick bekommt, d. h. eine plötzliche Änderung ihrer Richtung erleidet, welche zwar für Eis und Wasser sehr gering, aber doch experimentell nachweisbar ist, und bei andern Stoffen, z. B. Benzol, deutlicher zutage tritt. Kühlt man

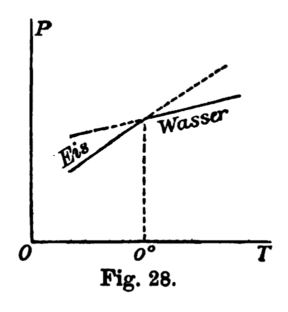


Fig. 28.

Wasser vorsichtig ab, so kann es auch unter 0° flüssig bleiben; die Dampfspannung dieses unterkühlten Wassers ist bei derselben Temperatur größer als die des Eises und geht ohne plötzliche Richtungsänderung der betreffenden Kurve bei 0° in die des Wassers über. Wenn also unter 0° die Dampfspannung des unterkühlten Wassers größer ist, als die des Eises, so muß nach dem in 42 Gesagten bei diesen Temperaturen das Wasser in Eis übergehen, wenn beide nebeneinander zugegen sind. Umgekehrt wird bei einer Temperatur von wenig über 0° die Dampfspannung des Wassers kleiner als die des Eises; es muß also das Eis verschwinden und in Wasser übergehen. Man sieht daher, daß eines der Systeme über oder unter dem Schmelzpunkt notwendigerweise verschwinden muß.

Vollkommen die gleiche Erklärung kann man auf den Übergangspunkt anwenden.

Unterhalb 95° ist die Dampfspannung des rhombischen Schwefels kleiner als die des monoklinen, wenn man durch vorsichtige langsame Abkühlung bewirkt, daß die monokline Modifikation unterhalb dieser Temperatur noch bestehen bleibt; umgekehrt ist oberhalb 95·4° die Dampfspannung des rhombischen Schwefels größer, als die des monoklinen, wenn man umgekehrt die rhombische Form durch vorsichtiges Erwärmen einige Zeit noch oberhalb dieser Temperatur bestehen läßt. Es muß daher auch hier, aus demselben Grunde wie beim Schmelzpunkt, vollständiger Übergang des einen Systems in das andre eintreten, wenn die Temperatur eine andre als 95·4° ist. Und ebenso wie Eis und Wasser bei gewöhnlichem Druck allein bei 0° auf die Dauer *neben*einander bestehen können, werden nur gerade bei 95·4° beide Modifikationen beständig sein, weil dann die Dampfspannung in beiden Systemen gleich groß ist.

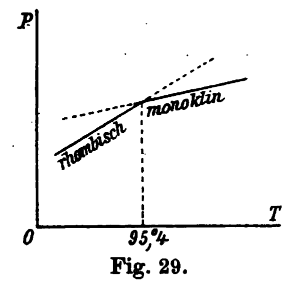


Fig. 29.

Zur Bestimmung des Übergangspunktes kann man unter anderm die Tatsache benutzen, daß das spezifische Gewicht eines Körpers unter dem Übergangspunkt meistens ein andres ist, als oberhalb desselben. Bei dem Übergangspunkt wird also eine wesentliche Volumveränderung wahrzunehmen sein. Zu diesem Zweck dient das Dilatometer, ein Apparat, der am besten mit einem Thermometer von sehr großen Dimensionen zu vergleichen ist. Nachdem man in den Apparat z. B. rhombischen Schwefel gebracht hat, wird er mit einer Flüssigkeit, die darauf nicht einwirkt (Petroleum, Leinöl), angefüllt und danach in ein grosses Wasserbad gesetzt,

dessen Temperatur langsam erhöht wird. Unterhalb des Übergangspunktes nimmt man mit dem Steigen der Temperatur infolge der Ausdehnung der Körper im Dilatometer eine langsame und regelmäßige Volumzunahme wahr; ist jedoch die Temperatur ein wenig über 95·4° gestiegen, so nimmt das Volumen an diesem Punkte sehr erheblich zu und zeigt bei weiterem Erwärmen wiederum seine frühere langsame Ausdehnung. Die erhebliche Volumenänderung zeigt den Übergang des rhombischen in den monoklinen Schwefel an.

Die Phasenregel von Gibbs.

71. Sehr viele physikalische und chemische Erscheinungen lassen sich unter einem Gesichtspunkt zusammenfassen durch einen Lehrsatz, welcher von Gibbs auf thermodynamischem Wege abgeleitet worden ist und den Namen Phasenregel erhalten hat. Um seine Bedeutung darzulegen ist es nötig, einige Definitionen vorauszuschicken.

Man denke sich eine Lösung, z. B. von Salz in Wasser, in einem Gefäß, welches mit einem beweglichen Stempel verschlossen ist. Am Boden befinde sich ein wenig festes Salz, über der Lösung ihr Dampf. Gibbs versteht nun unter Komponenten, aus denen das System besteht, in diesem Falle Salz und Wasser, d. h. *diejenigen Bestandteile, welche sich in wechselndem Verhältnis miteinander vereinigen können* (hier zu einer Lösung). Offenbar besteht das System aus drei Teilen, die *mechanisch voneinander getrennt werden können:* festes Salz, Lösung und Dampf. Solche Teile eines Systems nennt Gibbs *Phasen.* Das System, welches wir betrachten, besteht — im Sinne dieser Definitionen — aus zwei Komponenten und drei Phasen.

Bei einer konstant bleibenden Temperatur wird der Dampf der Salzlösung eine bestimmte Spannung annehmen. Vergrößern wir nun das Volumen durch Heben des Stempels, so wird eine bestimmte Menge Wasser verdampfen; da die Lösung gesättigt war, wird dies zur Folge haben, daß ein wenig Salz auskristallisiert; zum Schlusse werden daher die Mengen Dampf, Lösung und festes Salz verändert sein, aber die Zusammensetzung jeder Phase ist unverändert geblieben. Denn der Dampf hat, da die Temperatur konstant blieb, dieselbe Spannung, also dieselbe Konzentration; ebenso ist die Konzentration der Salzlösung unverändert. Das gleiche ist offenbar der Fall, wenn man das Volumen verringert. Hieraus geht hervor, daß der Gleichgewichtszustand eines solchen Systems unabhängig ist von der Stoffmenge, die in den verschiedenen Phasen zugegen ist.

Ein solches Gleichgewicht, wie das soeben betrachtete, nennt GIBBS ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht. Es zeigt die folgende Eigentümlichkeit. Bei einer bestimmten konstanten Temperatur hat die Dampfspannung einen bestimmten Wert. Wird die letztere fortwährend (bei gleichbleibender Temperatur) etwas größer oder kleiner gehalten, sei es auch nur um sehr wenig, dann ist die Folge, daß eine der Phasen vollkommen verschwindet. Bei Vergrößerung des Druckes wird die gasförmige Phase sich völlig kondensieren und daher nur Lösung und Salz übrig bleiben. Bei Verkleinerung wird die Lösung völlig verdampfen, so daß zum Schluß nur Dampf und festes Salz vorhanden sind.

Das gleiche ist der Fall, wenn man den Druck konstant erhält und die Temperatur variiert.

Völlig anders verhält sich ein System, welches nur aus einer Salzlösung und ihrem Dampf besteht. Bei einer konstanten Temperatur und bei einer bestimmten Lage des Stempels hat auch hier die Dampfspannung einen bestimmten Wert. Wird jedoch das Dampfvolumen verändert, so ändert sich zugleich die Spannung. Denn wenn z. B. das Volumen vergrößert wird, so verdampft mehr Wasser; die Salzlösung wird daher konzentrierter und dadurch ihre Dampfspannung geringer. In dieses System gehört daher für eine bestimmte Temperatur nicht eine, sondern unendlich viele Dampfspannungen, bei denen Gleichgewicht vorhanden ist. Daraus folgt ferner, daß eine fortwährende kleine Veränderung von Druck oder Temperatur hier nicht das Verschwinden einer der Phasen bewirkt. Diese Art von Gleichgewicht hat GIBBS ein unvollständiges heterogenes Gleichgewicht genannt.

Es werde angenommen, daß man bei einer konstanten Temperatur unter den Stempel eine nicht völlig gesättigte Salzlösung bringt und den Stempel langsam aufhebt. Die Dampfspannung wird dadurch fortgesetzt abnehmen; zum Schlusse kommt man an den Punkt, wo die Lösung gesättigt ist. Eine weitere Volumzunahme hat dann keine Änderung der Dampfspannung mehr zur Folge, weil sich von da ab Salz abzuscheiden beginnt und daher die Konzentration der Lösung unverändert bleibt. In dem Moment, wo die Lösung gesättigt wird, geht das unvollständig heterogene Gleichgewicht in das vollständige über.

Die Phasenregel lautet nun folgendermaßen: *Es besteht vollständiges heterogenes Gleichgewicht, wenn n Stoffe n + 1 Phasen bilden; sind weniger Phasen vorhanden, so ist das Gleichgewicht unvollständig.*

Das Beispiel der Salzlösung entspricht dem; bei vollständigem Gleichgewicht gab es zwei Stoffe (Wasser und Salz) und drei Phasen

(festes Salz, Lösung und Dampf); bei unvollständigem waren auch zwei Stoffe vorhanden, aber nur zwei Phasen.

Wenden wir nun die Phasenregel auf Wasser und auf Schwefel an, um zu sehen, was bei dieser Betrachtungsweise aus dem Schmelz- und dem Übergangspunkt wird. In beiden Fällen hat man nur einen Stoff; vollständiges Gleichgewicht wird daher sein, wenn zwei Phasen zugegen sind; für Wasser sind deren drei möglich, nämlich Eis, Flüssigkeit und Dampf.

In der nachstehenden graphischen Darstellung (Fig. 30) sind die Temperaturen t auf der Abscisse, die Drucke P auf der Ordinate

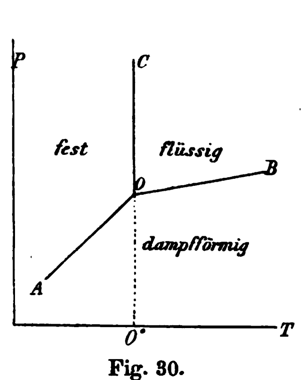


Fig. 30.
Phasen des Wassers.

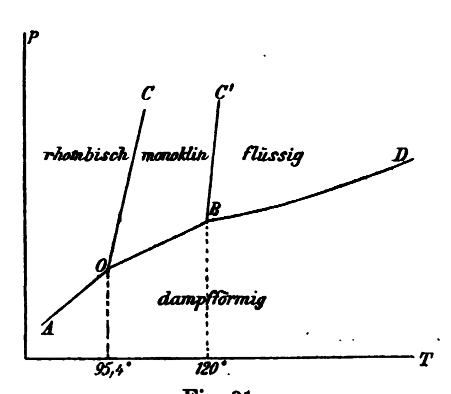


Fig. 31.
Phasen des Schwefels.

angegeben. Betrachten wir zuerst das flüssige Wasser oberhalb 0°; zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte Dampfspannung. Die Ordinaten von jedem Punkt der Linie OB geben dieselbe an. War der Druck für eine bestimmte Temperatur größer, als die Ordinate angibt, so verschwindet die gasförmige Phase völlig. Die Linie OB gibt daher für die verschiedenen Temperaturen und Drucke die Grenze der flüssigen und gasförmigen Phase an. Jeder Punkt der Fläche COB vergegenwärtigt die flüssige, jeder Punkt von AOB die gasförmige Phase. Nur die Punkte der Linie OB vergegenwärtigen die Temperaturen und die zugehörigen Drucke, wo beide Phasen beständig sind. Die Linie OB endigt also einerseits bei 0°; ihr anderes Ende liegt bei der kritischen Temperatur, da bei dieser Dampf und Flüssigkeit identisch werden. — Lassen wir nun die Temperatur unter 0° sinken. Die flüssige Phase verschwindet und Eis tritt an ihre Stelle. Die Ordinaten der Punkte der Linie AO geben wieder die Dampfspannungen des Eises für verschiedene Temperaturen an. Aus demselben Grunde wie oben ist OA die Grenze der festen und der gasförmigen Phase. Nur längs dieser sind beide

nebeneinander beständig. Die Linie OA geht bis zum absoluten Nullpunkt, weil dabei die Dampfphase verschwindet.

Der Schmelzpunkt des Eises ist vom Druck einigermaßen abhängig und wird durch zunehmenden Druck erniedrigt, pro Atmosphäre um 0·0075°. Die beiden Phasen Eis und Wasser werden daher nebeneinander beständig sein längs einer Linie OC, die für eine sehr geringe Temperaturerniedrigung eine ansehnliche Erhöhung des Druckes anzeigt. Auch hier wird eine Veränderung des Druckes bei gleichbleibender Temperatur oder umgekehrt das völlige Verschwinden von einer der Phasen nach sich ziehen. Die Linie OC wird in einem Punkt endigen, wo die flüssige und feste Phase identisch werden, d. h. wo das ganze System zu einer homogenen amorphen Masse wird. Wo dieser Punkt liegt, ist noch nicht ermittelt worden.

Der Punkt O, der Schmelzpunkt des Eises, ist bei dieser Betrachtungsweise der Schnittpunkt der drei Linien, welche die Phasen begrenzen, und längs denen zwei Phasen nebeneinander bestehen; er wird Tripelpunkt genannt. Nur in diesem Punkt sind die drei Phasen nebeneinander beständig; er ist der gemeinschaftliche Punkt der Flächen, welche die Gebiete der drei Phasen angeben. Man sieht, welche allgemeine Bedeutung der Schmelzpunkt durch diese Betrachtungsweise erhält.

Beim Schwefel haben wir einen Stoff und vier mögliche Phasen; rhombische, monokline, flüssige, gasförmige. Fig. 31 läßt den Zusammenhang dieser Phasen erkennen. Unterhalb 95·4° ist der Schwefel rhombisch; die zwei Phasen sind rhombischer Schwefel und Dampf. Die Linie OA ist die Grenze jedes einzelnen Gebietes. Bei 95·4° geht die rhombische Phase in die monokline über. Die Ordinaten der Linie OB geben den Dampfdruck des monoklinen Schwefels bei den Temperaturen 95·4—120° an. Die zwei kristallisierenden Phasen können nebeneinander in dem Punkt O (dem Übergangspunkt) bestehen. Aus den Untersuchungen von Reicher geht hervor, daß dieser Übergangspunkt vom Druck abhängig ist; er wird bei Erhöhung des Druckes um eine Atmosphäre ca. 0·05° hinaufgerückt. Die Grenze der kristallisierten Phasen wird daher gegeben durch eine Linie OC, welche zeigt, daß mit sehr wenig steigender Temperatur eine sehr erhebliche Zunahme des Druckes erfolgt. Bei O haben wir demnach einen Tripelpunkt, d. h. einen gemeinschaftlichen Punkt der beiden kristallisierten und der gasförmigen Phase. Bei B, dem Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels, liegt ein zweiter Tripelpunkt, welcher dem Schmelzpunkt des Eises vollkommen analog ist. Schließlich sei noch bemerkt, daß die Linie BC', welche die



flüssige und feste Phase trennt, hier für eine Zunahme des Druckes eine Erhöhung des Schmelzpunktes andeuten muß, weil Schwefel bei höherem Druck auch höher schmilzt. Die Linien *OC* und *BC'* sind nicht parallel, sondern schneiden sich, wie der Versuch lehrte, bei ca. 151° und 1281 Atmosphären.

Im Tripelpunkt kann man weder die Temperatur noch den Druck ändern, ohne die Art des Gleichgewichtes zu ändern. Man drückt dies auch wohl aus, indem man sagt: das System ist nonvariant oder es hat keinen Freiheitsgrad. Längs der Linien *OA*, *OB*, *OC* dagegen kann man die Temperatur willkürlich wählen, wobei sich, unter geeigneten Umständen, der Druck von selbst einstellt, oder umgekehrt. Dieses System ist daher univariant oder es hat einen Freiheitsgrad. Man wird leicht einsehen, daß eine ungesättigte Lösung ein divariantes System darstellt, weil hierbei (innerhalb gewisser Grenzen) Temperatur und Druck willkürlich gewählt werden können.

Wir sind nun im stande, die Phasenregel auch auf andre Weise auszudrücken. Im allgemeinen gibt es $n + 2$ Phasen, wenn ein System von n-Komponenten nonvariant ist. Nennen wir die Anzahl der Phasen P, die Anzahl der Komponenten B und den Freiheitsgrad F, so haben wir im allgemeinen:

$$P + F = B + 2.$$

Jede Phase weniger gibt also einen Freiheitsgrad mehr.

Schwefelwasserstoff H_2S.

72. Dieses Gas kommt in vulkanischen Gegenden in der Natur vor; einige Mineralwässer, so das von Aachen, enthalten es; auch unter den Fäulnisprodukten organischer Stoffe tritt es auf.

Man kann es durch Synthese aus den Elementen erhalten. Wenn Schwefel mit Wasserstoff längere Zeit (etwa 168 Stunden) auf 310° erhitzt wird, findet fast vollständige Vereinigung statt.

H_2S kann ferner durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelverbindungen oder umgekehrt von Schwefel auf Wasserstoffverbindungen erhalten werden; ein Beispiel für ersteren Fall ist die Reduktion von Schwefelsilber Ag_2S durch Wasserstoff bei höherer Temperatur; für letzteren, daß beim Kochen von Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ mit Schwefel Schwefelwassertoff entsteht. Diese Methoden sind für die Darstellung von H_2S jedoch nicht geeignet.

Zu diesem Zweck bedient man sich der Einwirkung einer Wasserstoff- auf eine Schwefelverbindung, und zwar meistens der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Schwefeleisen:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Um Schwefelwasserstoffgas stets zur Verfügung zu haben (zu analytischen Arbeiten wird es viel gebraucht, siehe 73), ist von KIPP in Delft (Niederlande) ein Apparat erfunden worden, welcher zu diesem Zweck besonders geeignet ist und auch für die Entwicklung vieler andrer Gase bei gewöhnlicher Temperatur verwendet werden kann. Er ist folgendermaßen konstruiert.

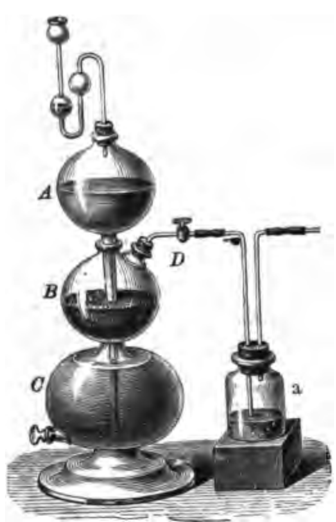


Fig. 32. KIPPscher Apparat.

Zwei gläserne Kugeln (Fig. 32) *B* und *C* sind durch eine einen engen Hals bildende Röhre miteinander verbunden, während die lange Röhre der dritten Kugel *A* luftdicht oben in den Hals von *B* eingesetzt ist und bis in die unterste Kugel hinabreicht, ohne die Verbindung zwischen *B* und *C* zu versperren. Das Schwefeleisen wird in *B* hineingebracht und die verdünnte Säure durch *A* in *C* gegossen, wobei der Hahn *D* geöffnet ist. Sobald *C* gefüllt ist, wird der Hahn geschlossen und jetzt die oberste Kugel noch etwa halb mit Säure gefüllt. Öffnet man jetzt den Hahn, so sinkt die Flüssigkeit aus der obersten in die unterste Kugel, gelangt von da nach *B* und entwickelt mit dem Schwefeleisen Schwefelwasserstoff, welcher durch *D* entweicht. Schließt man den Hahn, so dauert die Entwicklung noch fort, verdrängt aber die Flüssigkeit aus *B*; sobald dies geschehen ist, hört die Entwicklung von selbst auf und der Apparat ist jederzeit im stande, beim Öffnen des Hahnes neue Mengen Gas zu liefern, bis die Säure oder das Schwefeleisen verbraucht ist. Die verbrauchte Säure wird durch den Tubus unten in *C* leicht abgelassen.

Da dem Schwefeleisen meistens etwas Eisen beigemengt ist, so enthält das so bereitete Gas ein wenig Wasserstoff. Völlig reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erwärmen von Schwefelantimon, Sb_2S_3, mit konzentrierter Salzsäure.

Physikalische Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von unangenehmem (in verdünntem Zustande an faule Eier erinnerndem) Geruch. Unter einem Druck von etwa 17 Atmosphären wird er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; flüssiger Schwefelwasserstoff siedet bei $-61{\cdot}8^0$ und wird bei -85^0 fest. In Wasser ist das Gas ziemlich löslich, 4·37 Vol. bei 0^0 („Schwefelwasserstoffwasser"). Es ist giftig; als Gegengift wird das Einatmen von sehr verdünntem Chlor empfohlen.

Chemische Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist brennbar und gibt beim Verbrennen je nach der Luftzufuhr SO_2 und Wasser, oder Wasser und Schwefel:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2;\; H_2S + O = H_2O + S.$$

In wäßriger Lösung wird er durch den Sauerstoff der Luft langsam oxydiert, unter Abscheidung von Schwefel; diese Zersetzung wird durch das Licht beschleunigt. Will man Schwefelwasserstoff-

wasser aufbewahren, so muß man es mit Hülfe von ausgekochtem (luftfreiem) Wasser bereiten und eine dunkle Flasche völlig damit anfüllen und luftdicht verschließen, welches letztere am leichtesten errreicht wird, wenn man die Flasche mit dem Stopfen nach unten in ein Becherglas mit Wasser setzt.

Schwefelwasserstoff ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Bromwasser und Jodlösung werden dadurch entfärbt unter Abscheidung von Schwefel.

Dies erfolgt nach der Gleichung

$$H_2S + 2Br = 2HBr + S.$$

Da Schwefelwasserstoff, sei es auch wenig, in seiner wäßrigen Lösung ionisiert ist, so kann man diese Gleichung auch wie folgt schreiben:

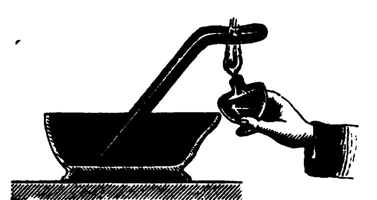
$$2H^{\cdot} + S'' + 2Br = 2H^{\cdot} + S + 2Br' \quad (76),$$

woraus hervorgeht, daß bei dieser Reaktion das Brom die Ladungen des Schwefels übernimmt, oder mit andern Worten, dass Brom sich auf Kosten des Schwefels ionisiert.

Verschiedene Sauerstoffverbindungen werden durch H_2S in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt, z. B. Chromsäure wird in saurer Lösung zu Chromoxydsalz (295) reduziert. Rauchende Salpetersäure wirkt so kräftig ein, daß eine schwache Explosion erfolgt. Leitet man H_2S über PbO_2, so entzündet er sich, während letzteres reduziert wird. Konzentrierte Schwefelsäure H_2SO_4 wird reduziert, weshalb sie zum Trocknen von H_2S nicht verwendet werden kann.

Schwefelwasserstoff hat den Charakter einer schwachen Säure; wenn man ihn über Zink, Kupfer, Zinn oder Blei leitet, so entstehen die entsprechenden Sulfide und Wasserstoff wird frei.

Zusammensetzug des Schwefelwasserstoffes. Wenn man in trocknem Schwefelwasserstoff — in einer Röhre über Quecksilber — ein Stückchen Zinn erhitzt (Fig. 33) so entstehen Schwefelzinn und Wasserstoff. Nach dem Erkalten zeigt sich, daß dessen Volumen ebenso groß ist, wie das des Schwefelwasserstoffes. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn in dem trocknen Gas ein Platindraht zum Glühen gebracht wird, wodurch es in die Elemente gespalten wird. Da das


Fig. 33. Zersetzung von H_2S.

Molekül des Wasserstoffes H_2 ist, müssen im Molekül des Schwefelwasserstoffes zwei Atome Wasserstoff vorhanden sein. Nun ist für das spez. Gewicht des Schwefelwasserstoffes 1·1912 (Luft = 1) oder 17·15 (H = 1) gefunden worden. Das Mol wiegt daher 34·30 g, und da darin 2 g H vorhanden sind, bleiben für den Schwefel noch

32·3 g übrig. Diese Zahl kommt dem Atomgewicht des Schwefels sehr nahe. Daher kann im Molekül des Schwefelwasserstoffes nur ein Atom Schwefel zugegen sein. Wir gelangen so zu der Formel H_2S.

73. Gebrauch des Schwefelwasserstoffes in der Analyse. H_2S findet in der qualitativen Analyse ausgedehnte Anwendung. Eine große Anzahl Metalle werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide niedergeschlagen. Dies sind (außer einigen seltenen Elementen) Gold, Platin, Arsen, Antimon, Zinn, Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium. Einige dieser Sulfide zeigen charakteristische Färbung, so das orangerote Schwefelantimon Sb_2S_3, das gelbe Schwefelkadmium CdS, das braune Zinnsulfür SnS, das gelbe Sinnsulfid SnS_2, das gelbe As_2S_3. Die übrigen der genannten Sulfide sind schwarz. Andre Metalle wie Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, Chrom, Aluminium u. s. w., werden aus saurer Lösung durch H_2S nicht gefällt, wohl jedoch durch Schwefelammonium; noch andre Metalle wie Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und die Alkalien werden auch durch Schwefelammonium aus ihren Lösungen nicht gefällt, so daß man in dem Schwefelwasserstoff und seiner Ammoniumverbindung ein Mittel besitzt, eine Trennung dieser Elemente zu bewirken.

Auf die Frage, warum einige Elemente aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, andre nicht, gibt die Ionentheorie Antwort. Man habe eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat und leite in dieselbe Schwefelwasserstoff ein; Kupfersulfat ist nahezu völlig ionisiert, Schwefelwasserstoff nur zu einem sehr geringen Teil (δ). Wir haben daher in der Lösung:

$$Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\delta H^{\cdot} + \delta S'' + (1-\delta) H_2S,$$

wo die Kationen durch einen Punkt, die Anionen durch einen Strich oben rechts vorgestellt werden und die Anzahl dieser Punkte oder Striche ihre Valenz (**76**) andeutet.

Die Kupfer- und Schwefelionen können hier zu ungespaltenen Molekülen CuS zusammentreten, welche in Wasser sehr wenig löslich sind und daher niederfallen. Hierdurch wird jedoch das Gleichgewicht zwischen H_2S und seinen Ionen gestört; es wird aufs neue H_2S in Ionen gespalten werden; hierdurch werden wieder S-Ionen frei, welche sich mit Cu vereinigen können und so fort, so daß der Prozeß nach der Gleichung verläuft:

$$CuSO_4 + H_2S = \underset{\text{unlöslich}}{CuS} + H_2SO_4$$

oder wenn man nur die daran beteiligten Ionen schreibt:

$$Cu^{\cdot\cdot} + S'' = CuS$$

und zwar quantitativ, wenn die Kupferlösung verdünnt und ihr keine beträchtliche Menge einer starken freien Säure zugesetzt war. Sind diese Voraussetzungen jedoch nicht erfüllt, und ist deshalb die Konzentration der Wasserstoffionen eine beträchtliche, so drängen diese die Ionisation von H_2S so sehr zurück (**66**), daß kein Niederschlag entstehen kann.

Ob dieser sich bilden wird, hängt nämlich von der folgenden Bedingung ab. Kupfersulfid löst sich in Berührung mit Wasser zu einem äußerst geringen Betrag auf: in dieser Lösung hat man den Gleichgewichtszustand:

$$Cu^{\cdot\cdot} + S'' \rightleftarrows CuS.$$

Wenn a und b die Konzentrationen der beiden Ionen, c die des ungespaltenen CuS ist, gilt hierfür die Gleichung:

$$ab = k \cdot c,$$

wo k bei gleichbleibender Temperatur eine Konstante ist (**66**).

Das Produkt ab führt den Namen *Löslichkeitsprodukt*. Es hat für jede gesättigte Lösung einen bestimmten Wert. Ist es in einem gegebenen Fall kleiner als dieser Wert, so kann sich aus der Lösung nichts abscheiden, weil die Lösung dann ja nicht gesättigt ist; wird es jedoch durch irgend welche Umstände größer, so scheidet sich der gelöste Stoff ab.

Sobald nun die Konzentration der S-Ionen so gering wird (infolge des Zurückgehens der Ionisation von H_2S durch die H-Ionen), daß dadurch der Wert von ab kleiner wird, als der des Löslichkeitsproduktes von CuS, wird kein Niederschlag entstehen. Verdünnt man jedoch die Flüssigkeit, so nimmt die Konzentration der H-Ionen ab; leitet man jetzt Schwefelwasserstoff ein, so nimmt diejenige der S-Ionen zu; der Wert des Löslichkeitsproduktes kann dann überschritten werden, wodurch CuS abgeschieden wird.

Wenn man einem in Wasser verteilten Niederschlag von CuS eine starke Säure zusetzt, wird nur eine sehr geringe Menge desselben sich lösen; die H-Ionen der starken Säure nehmen zwar einen Teil der S-Ionen weg, um etwas ungespaltenen H_2S zu liefern, so daß, um das Gleichgewicht herzustellen, eine Spur CuS mehr in Lösung gehen muß; aber bald wird der Punkt erreicht, bei dem so viele Cu- und S-Ionen in der Lösung sind, daß der Wert des Löslichkeitsproduktes von CuS erreicht wird. Von diesem Augenblick an geht kein CuS mehr in Lösung. Da der Wert des Löslichkeitsproduktes sehr klein ist, ist die Löslichkeit des Sulfids in verdünnten starken Säuren sehr gering, während anderseits infolgedessen die Fällung des CuS möglich wird.



Ist jedoch das Löslichkeitsprodukt eines Sulfids größer wie bei Schwefeleisen, so bewirkt der Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der Lösung eines Eisensalzes, z. B. Ferrosulfat $FeSO_4$, keinen Niederschlag von FeS, und wird umgekehrt FeS durch verdünnte starke Säuren aufgelöst. Denn wenn man in eine Lösung von $FeSO_4$ selbst bis zur Sättigung H_2S einleitet, ist wegen der geringen Ionisation des H_2S die Konzentration der S-Ionen doch noch nicht groß genug, um mit der der Fe-Ionen den Wert des Löslichkeitsproduktes von FeS zu erreichen; es entsteht daher kein Niederschlag. Und wenn verdünnte Salzsäure zu FeS zugegeben wird, bilden die H- und S-Ionen ungespaltene H_2S-Moleküle, wodurch die Konzentration der S-Ionen kleiner bleibt, als sie zufolge des Wertes des Löslichkeitsproduktes werden müßte, um ein Auflösen zu verhindern; deshalb geht bei genügendem Säurezusatz alles Schwefeleisen in Lösung.

Es ist nun auch klar, weshalb Eisenlösungen wohl durch Schwefelammonium niedergeschlagen werden; dies erfolgt nach der Gleichung:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4.$$

Es sind hier also keine H-Ionen in der Lösung, die auf das FeS einwirken können.

Daß endlich Metalle wie Baryum u. s. w. weder durch H_2S, noch durch Schwefelammonium gefällt werden, hat in der Leichtlöslichkeit ihrer Sulfide seinen Grund.

Wasserstoffsupersulfid.

74. Wenn man Schwefel mit einer Base, Kali oder Kalk, kocht, so entstehen Polysulfide, d. h. Verbindungen wie K_2S_2, K_2S_3 u. s. f., bis K_2S_5 oder CaS_5. Wird eine Lösung dieser Stoffe in Salzsäure eingegossen, so scheidet sich eine schwere ölige Flüssigkeit ab, Wasserstoffpersulfid, deren Zusammensetzung annähernd der Formel H_2S_5 entspricht; sie ist jedoch sehr zersetzlich, läßt sich z. B. nicht destillieren, auch im Vakuum nicht.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

75. Wenn Chlor über geschmolzenen Schwefel geleitet wird, so entsteht Chlorschwefel S_2Cl_2; seine Formel ergibt sich aus der Dampfdichte und der Analyse. Er bildet eine gelbe Flüssigkeit von sehr unangenehmem, stechendem und zu Tränen reizendem Geruch. Dieselbe siedet bei 139° und besitzt in hohem Maße das Vermögen, Schwefel zu lösen, bei gewöhnlicher Temperatur bis 66 %. Diese Lösung bildet eine dicke, sirupartige Flüssigkeit. Man benutzt sie zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Durch Wasser wird der Chlorschwefel langsam zersetzt:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl.$$

Schwefeldichlorid SCl_2 wird erhalten, wenn man S_2Cl_2 bei einer Temperatur von + 6 bis 10° mit Chlor sättigt und das überschüssige Chlor darauf

durch einen Kohlensäurestrom vertreibt. Es wird ebenfalls durch Wasser zersetzt und bildet eine dunkelrote Flüssigkeit.

Schwefeltetrachlorid SCl_4 wird erhalten, wenn S_2Cl_2 bei -22° mit Chlor gesättigt wird; es ist nur bei solchen niedrigen Temperaturen beständig; bei 0° ist es bereits zum größten Teil in Chlor und SCl_2 dissoziiert; bei $+6^\circ$ ist diese Dissoziation vollständig; denn die Dampfdichte des Körpers ist dann auf die Hälfte vermindert, wie es die Spaltung von SCl_4 in SCl_2 und Cl_2 verlangt. Mit einigen andern Chloriden liefert SCl_4 kristallisierte Verbindungen; so z. B. $2AlCl_3 \cdot SCl_4$ und $SnCl_4 \cdot 2SCl_4$ u. s. w. Schwefeltetrachlorid ist eine gelbbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Die Existenz der Verbindungen SCl_2 und SCl_4 in freiem Zustande ist keineswegs so sicher bewiesen, wie man wohl aus dem Umstande schließen könnte, daß sie in fast allen Lehrbüchern aufgeführt werden. Ein Argument jedoch, welches früher gegen ihre Existenz geltend gemacht wurde, hat, im Lichte der Phasenregel betrachtet, keine Bedeutung mehr. Es ist dies das Faktum, daß die Spannung einer Lösung von Chlor in S_2Cl_2 bei konstanter Temperatur von der Menge des darin enthaltenen Chlors abhängig ist. Man meinte nämlich, daß diese Spannung bis zu einer bestimmten Höhe hiervon unabhängig sein müsse, wenn es eine bestimmte Verbindung SCl_2 oder SCl_4 gäbe; denn man hätte dann ein Gemisch von S_2Cl_2, SCl_2 und SCl_4, deren Partialspannungen zusammen die Gesammtspannung erzeugen. Solange diese 3 Körper anwesend seien, müsse — so nahm man an — die Spannung der Lösung bei gegebener Temperatur konstant bleiben. Man hat hier jedoch im Sinne von Gibbs (71) zwei Komponenten (S_2Cl_2 und Chlor) und nur zwei Phasen (die Lösung und das Gas), also ein unvollständiges heterogenes Gleichgewicht, in welchem Falle die Dampfspannung bei konstanter Temperatur eine wechselnde ist.

Brom und Jod geben mit Schwefel analoge Verbindungen wie Chlor.

Fluor vereinigt sich mit Schwefel zu einer gasförmigen Verbindung von der Formel SF_6, deren Eigenschaften für einen Körper von dieser Zusammensetzung ganz unerwartet sind. Sie ist nämlich farb- und geruchlos und nicht entzündbar. Bei -55° geht sie in den festen kristallisierten Zustand über. In Wasser ist sie wenig löslich. Trotz ihres hohen Fluorgehaltes ist sie chemisch fast so indifferent wie Stickstoff, wird von schmelzenden Alkalien nicht zersetzt und ebensowenig von Kupferoxyd bei Dunkelrotglut. Mit Wasserstoff kann sie erhitzt werden, ohne daß Fluorwasserstoff entsteht; sogar Natrium kann darin geschmolzen werden, ohne daß seine Oberfläche blind wird; erst bei seinem Siedepunkt wird es von dem Fluorid angegriffen.

Die Valenz.

76. Einige Elemente zeigen die Eigenschaft, daß sich ihre Atome nur mit einem Atome eines andern Elementes verbinden können. Die Halogene einerseits und Wasserstoff anderseits können nur Verbindungen vom Typus HX liefern (X = Halogen). Diese Eigenschaft der Atome wird als Einwertigkeit oder Univalenz bezeichnet.

Von anderen Elementen, wie Sauerstoff und Schwefel, kann je ein Atom mit zwei einwertigen Atomen Verbindungen eingehen (Beispiele H_2S, H_2O). Man nennt sie deshalb zweiwertig oder bivalent.



Die Anzahl einwertiger Atome, welche sich mit je einem Atom eines andern Elementes verbinden können, dient in analoger Weise als Maß der Valenz überhaupt; der Stickstoff z. B. vereinigt sich mit drei Atomen Wasserstoff und ist daher dreiwertig, Kohlenstoff ist vierwertig u. s. f.

Die Valenz eines und desselben Elementes kann verschieden sein, je nach der Natur der einwertigen Elemente, mit denen es sich verbindet. Der Schwefel z. B. kann sich nur mit zwei Wasserstoffatomen vereinigen; mit dem einwertigen Chlor geht er jedoch die Verbindung SCl_4 ein, mit Fluor sogar SFl_6. Der Schwefel ist daher in diesen Fällen vier- und sechswertig. Verbindungen des Schwefels mit mehr als sechs einwertigen Atomen darzustellen ist nicht gelungen; seine maximale Wertigkeit ist daher sechs.

Auch die Halogene, welche sich dem Wasserstoff gegenüber einwertig verhalten, sind in Bezug aufeinander mehrwertig, man denke z. B. an die Verbindungen JCl_3 und JFl_5; man hat Gründe anzunehmen, daß ihre maximale Wertigkeit sieben ist (213).

Man hat ziemlich allgemein beobachtet, daß, wenn die maximale Valenz eines Elementes gerade oder ungerade ist, seine niedrigeren Valenzen dies auch sind; die Halogene und der Schwefel sind hierfür Beispiele.

Die Anzahl zweiwertiger Atome, welche sich mit einem Atom eines andern Elementes verbinden, kann ebenfalls als Maß der Wertigkeit dienen. Wir werden gleich Verbindungen des Schwefels, SO_2 und SO_3, kennen lernen, in welchen man denselben als vier- und sechswertig auffassen kann; man trägt dem durch die Formeln $S{\lll}^{O}_{O}$ und $S{\lll}\begin{smallmatrix}O\\O\\O\end{smallmatrix}$ Rechnung, wo jeder der Striche eine Valenz (Bindungseinheit) bedeutet. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß in diesen Verbindungen der Schwefel auch als zweiwertig aufgefaßt werden kann, wie die Formel $S{<}\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$ zeigt, welche sich von der vorigen durch die Annahme einer Bindung zwischen den Sauerstoffatomen unterscheidet. Welche der beiden Formeln für SO_2 die richtige ist, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen.

Die Grundlage für diese Art von Formeln bildet die aus der organischen Chemie entlehnte Vorstellung, daß die Atome eines Moleküls nicht jede willkürliche Gruppierung annehmen können, sondern in jedem Molekül in bestimmter Weise angeordnet sind.

Valenz der Ionen. In der Lösung eines Elektrolyten muß die Summe aller positiven der aller negativen Elektrizitätsmengen gleich sein; denn die Lösung verhält sich elektrisch neutral. In einer Lösung von Salzsäure muß daher die positive Ladung der H-Ionen gleich der negativen der Chlor-Ionen sein und da von beiden gleichviel Ionen vorhanden sind, muß jedes derselben gleiche,

aber entgegengesetzte Ladung besitzen. In einer Lösung von Schwefelsäure dagegen müssen die 2 H-Ionen zusammen ebensoviel positive Elektrizität besitzen wie SO_4 negative. Das Ion SO_4'' nennt man deshalb zweiwertig in Bezug auf das Wasserstoffion. Man erkennt leicht, wie sich auf analoge Weise die Valenz andrer Ionen bestimmen läßt; sie wird angegeben durch den numerischen Wert der Elektrizitätsmenge, mit der sie beladen sind, wenn diejenige des Wasserstoffions als Einheit angenommen wird.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff

77. welche nur diese zwei Elemente enthalten, sind vier bekannt: S_2O_3, SO_2, SO_3 und S_2O_7; von besonderer Wichtigkeit sind jedoch nur SO_2 und SO_3; die beiden andern kennt man wenig.

Schwefelsesquioxyd S_2O_3

wird erhalten, wenn man Schwefel mit SO_3 zusammenbringt; es ist eine blaue Flüssigkeit, welche zu einer malachitgrünen Masse erstarrt und sich in rauchender Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Durch Erwärmen wird es in Schwefel und SO_2 zerlegt:

$$2S_2O_3 = 3SO_2 + S.$$

Von Wasser wird es zersetzt unter Bildung von Schwefel, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Polythionsäuren.

Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd SO_2.

78. Dieses Gas kommt in der Natur unter den Vulkangasen vor; es entsteht, wenn Schwefel in Luft oder Sauerstoff verbrennt; der bekannte Geruch des brennenden Schwefels rührt daher; bei dieser Verbrennung entsteht zugleich ein wenig SO_3. Die Darstellung im Laboratorium besteht darin, daß man Schwefelsäure durch Kupfer zersetzt:

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Zu diesem Zwecke erhitzt man konzentrierte Schwefelsäure mit Kupferspänen; bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß bei der hohen Temperatur das Kupfer zunächst Wasserstoff aus einem Molekül Schwefelsäure entwickelt, welcher dann auf ein zweites Molekül Schwefelsäure reduzierend einwirkt:

$$H_2SO_4 + 2H = SO_2 + 2H_2O.$$

In der Tat wird konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze durch Einleiten von Wasserstoff zu SO_2 reduziert.

Auch durch Reduktion von konzentrierter Schwefelsäure mittels Holzkohle läßt sich SO_2 sehr bequem darstellen:

$$2H_2SO_4 + C = 2H_2O + 2SO_2 + CO_2.$$

Dabei erhält man jedoch, wie die Gleichung zeigt, das Gas zu einem Drittel seines Volumens mit Kohlendioxyd gemischt, von dem es direkt nicht getrennt werden kann.

Ferner wird SO_2 durch Einwirkung von Sauerstoff auf Schwefelverbindungen gewonnen, so z. B. durch Rösten von Pyrit in einem Luftstrom:

$$\underset{\text{Pyrit}}{FeS_2} + 3O_2 = SO_2 + FeSO_4.$$

Diese Reaktion wird technisch in sehr großem Maßstabe bei der Schwefelsäurefabrikation benutzt.

Auch durch Einwirkung von Schwefel auf Sauerstoffverbindungen wird SO_2 erhalten, z. B. durch Erhitzen von Kupferoxyd oder Braunstein mit Schwefel:

$$2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2; \quad MnO_2 + 2S = MnS + SO_2.$$

Endlich wird SO_2 durch Einwirkung einer Sauerstoff- auf eine Schwefelverbindung erhalten, z. B.:

$$CuS + 2CuO = 3Cu + SO_2.$$

Letztere Reaktion wird durch Erhitzen bewerkstelligt.

Physikalische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur und Druck ist Schwefeldioxyd ein Gas; es besitzt einen eigenartigen Geruch und Geschmack; es wird leicht flüssig und siedet bei -8^0; beim Verdampfen entsteht eine erhebliche Temperaturerniedrigung, welche -50^0 erreichen kann; bei -76^0 wird es fest. Flüssiges SO_2 löst viele Salze, bisweilen mit charakteristischer Farbe. In Wasser ist es leicht löslich; bei 0^0 löst 1 Vol. Wasser 79·79 Vol.; bei 20^0 39·37 Vol. Durch Kochen wird alles Gas ausgetrieben (83).

Chemische Eigenschaften. Schwefeldioxyd ist ein Säureanhydrid; seine wäßrige Lösung reagiert sauer und verhält sich auch im übrigen wie die einer Säure. Durch Oxydationsmittel wird SO_2 leicht weiter oxydiert zu SO_3. Dies geschieht z. B., wenn ein Gemisch von SO_2 und Luft oder Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder Platinasbest geleitet wird. In wäßriger Lösung erfolgt diese Oxydation leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner kann die Oxydation des SO_2 durch Chlorwasser, Brom und Jod bewirkt werden:

$$Cl_2 + 2H_2O + SO_2 = H_2SO_4 + 2HCl;$$

ferner durch Chromsäure, welche zu Chromsulfat, durch Kalium-

permanganat, welches zu einem Gemisch von Mangan- und Kaliumsulfat reduziert und daher entfärbt wird:

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Bleisuperoxyd gerät im SO_2-Strom ins Glühen, wobei es — selbst braun — zu weißem Bleisulfat wird:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4.$$

Auf der reduzierenden Wirkung des SO_2 beruht auch seine Bleichwirkung auf Pflanzenfarbstoffe. Eine rote Rose z. B. wird dadurch entfärbt. SO_2 setzt sich hierbei wahrscheinlich mit Wasser um, so daß Wasserstoff frei wird, welcher Reduktion und durch diese Entfärbung bewirkt:

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2.$$

Das Bleichen beruht daher hier auf einer Reduktion; tatsächlich tritt in manchen Fällen die Färbung wieder auf, wenn man den gebleichten Stoff der oxydierenden Wirkung der Luft aussetzt. Seide, Wolle, Stroh, d. h. Stoffe, welche die Chlorbleiche nicht vertragen, werden in der Technik durch SO_2 gebleicht. SO_2 wird auch als Antiseptikum verwendet.

Die Reduktion von Jodsäure durch SO_2 wird zuweilen zum Nachweis des letzteren benutzt; man tränkt zu diesem Zwecke Papierstreifen mit einer Lösung von Kaliumjodat und Stärke, welche bei Gegenwart von SO_2 gebläut werden (infolge von Jodabscheidung) (47).

Stellt man die Reaktion in verdünnter Lösung an, so beobachtet man eine eigenartige Erscheinung: die blaue Farbe der Jodstärke erscheint nicht direkt, wenn man Lösungen von SO_2 und HJO_3 zusammengibt, sondern erst nach einer für jede Verdünnung (bei konstanter Temperatur) bestimmten Anzahl von Sekunden, wo sie dann plötzlich auftritt. Folgende Reaktionen spielen sich dabei ab:

$$\text{I.}\quad 3SO_2aq + HJO_3 = 3H_2SO_4aq + HJ.$$

Die so entstehende Jodwasserstoffsäure wird durch noch anwesende Jodsäure sofort oxydiert:

$$\text{II.}\quad 5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J.$$

Solange noch SO_2 anwesend ist, führt diese jedoch in dieser verdünnten Lösung Jod in HJ über:

$$\text{III.}\quad 2J + SO_2aq + 2H_2O = H_2SO_4aq + 2HJ.$$

Erst wenn durch die Reaktionen I und III alles SO_2 verbraucht ist, tritt nach II plötzlich freies Jod auf.

Durch manche Stoffe wird dem SO_2 auch Sauerstoff entzogen; es kann also auch oxydierend wirken. Entzündetes Magnesiumband brennt in SO_2 weiter, wobei Schwefel und MgO entstehen. Schwefelwasserstoff wird durch SO_2 oxydiert (oder SO_2 durch H_2S reduziert); eine Reaktion, welche in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

verläuft.



Durch elektrische Funken wird SO_2 in Schwefel und SO_3 zerlegt.

Die Wirkung der elektrischen Funken ist ausschließlich der plötzlichen enormen Temperaturerhöhung, welche sie bewirken, und der unmittelbar darauf folgenden schnellen Abkühlung zuzuschreiben; denn die Gasteilchen, welche durch die Funken erhitzt sind, werden durch die Umgebung sofort wieder abgekühlt. Infolgedessen entfällt für die gebildeten Produkte die Gelegenheit, wieder umgekehrt zu reagieren. Daß diese Auffassung richtig ist, hat St. Claire Deville mit Hülfe eines Apparates bewiesen, welcher es ebenfalls ermöglicht, einer sehr hohen Temperatur eine sehr schnelle Abkühlung unmittelbar folgen zu lassen. Dieser Apparat, die kaltwarme Röhre, besteht aus einer ziemlich weiten Porzellanröhre, welche in einem Ofen zu starker Glühhitze gebracht wird, und in der sich konzentrisch ein dünneres Metallrohr befindet, durch welches kaltes Wasser so schnell hindurchfließt, daß es eine niedrige Temperatur behält. Als Deville in den Raum zwischen den beiden Röhren SO_2 brachte, zeigte sich nach einiger Zeit, daß die innere Röhre, welche aus versilbertem Kupfer angefertigt war, sich geschwärzt hatte infolge der Bildung von Schwefelsilber, während zugleich die Bildung von SO_3 nachgewiesen werden konnte (dadurch, daß letzteres mit Wasser Schwefelsäure liefert, welche durch Chlorbaryum angezeigt wird).

Die Zusammensetzung des Schwefeldioxyds kann auf folgende Weise festgestellt werden. Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so ist nach dem Erkalten keine Volumveränderung zu bemerken; es sind also ebensoviele Moleküle schweflige Säure entstanden, als zuvor Sauerstoffmoleküle verbraucht wurden. Das Molekül des Schwefeldioxyds muß daher 2 Atome Sauerstoff enthalten. Das spezifische Gewicht dieses Gases ist zu 2·2639 (Luft = 1) oder 32·6 (H = 1) gefunden worden, so daß sein Molekulargewicht 65·2 ist. Zieht man hiervon für zwei Atome Sauerstoff 2 × 16 ab, so bleiben für Schwefel 33·2 übrig, während dessen Atomgewicht 32 ist. Daraus geht hervor, daß nur ein Atom Schwefel im Molekül des Schwefligsäureanhydrids vorhanden ist; letzteres hat also die Formel SO_2.

Schwefelsäureanhydrid SO_3 (Schweltrioxyd).

79. Diese Verbindung entsteht neben SO_2 bei der Verbrennung des Schwefels in kleiner Menge (78); auch wurde bereits angegeben, daß bei Gegenwart von platiniertem Asbest Sauerstoff und SO_2 sich zu SO_3 vereinigen. Eine solche Kontaktwirkung können auch Eisenoxyd Fe_2O_3, Chromoxyd Cr_2O_3 und einige andre Stoffe ausüben. Hierauf gründet sich ein technisches Verfahren zur Darstellung von SO_3 (86).

Die katalytische Wirkung dieser Stoffe muß in dem früher (49) besprochenen Sinne aufgefaßt werden, d. h. die Verbindung von SO_2 und O erfolgt auch ohne Katalysator, aber dann sehr langsam. Dies geht daraus hervor, daß beim Verbrennen von Schwefel eine kleine Menge SO_3 entsteht. Die Wirkung des Katalysators besteht also in einer Beschleunigung des Prozesses.

Schwefeltrioxyd kann ferner durch Erhitzen einiger Sulfate gewonnen werden:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

„Rauchende Schwefelsäure“ (Oleum) ist eine Lösung von SO_3 in Schwefelsäure; SO_3 kann durch Destillation daraus gewonnen werden.

Physikalische Eigenschaften. Das völlig wasserfreie SO_3 schmilzt bei 17·7° und siedet bei 46°; es sieht sich wie Eis an. Meistens kommt es jedoch in einer andern Modifikation vor, nämlich in Form von langen Nadeln mit Seideglanz, ähnlich wie Asbest. Diese Kristalle schmelzen bei 40° und sublimieren beim Erhitzen. Da die eisartige Form spontan in die asbestartige übergeht, nennt man erstere die labile, die zweite die stabile Form. Der Übergang der einen in die andere Form wird durch Spuren von Wasser sehr beschleunigt. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche beide Formen, in Phosphoroxychlorid gelöst, verursachen, hat ergeben, dass die eisartige aus Molekülen SO_3, die asbestartige aus Molekülen $(SO_3)_2$ besteht. Letztere ist also ein Polymeres der ersteren. Merkwürdig ist noch, daß SO_3 sehr leicht, $(SO_3)_2$ dagegen nur langsam von konzentrierter Schwefelsäure gelöst wird.

Chemische Eigenschaften. Schwefeltrioxyd vereinigt sich sehr leicht mit Wasser zu Schwefelsäure:

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4.$$

Es raucht daher stark an feuchter Luft. Bringt man es in Wasser, so erfolgt die Vereinigung unter Zischen und starker Wärmeentwicklung. Es reagiert auch mit Metalloxyden energisch unter Bildung von Sulfaten; Baryt z. B. gerät in Berührung mit SO_3 ins Glühen. Wenn man Dämpfe von SO_3 durch ein glühendes Rohr leitet, so zersetzt es sich in SO_2 und Sauerstoff.

Zusammensetzung. Die eben angegebene Zersetzung läßt die Zusammensetzung des Schwefelsäureanhydrids erkennen. Die Spaltungsprodukte SO_2 und O_2 entstehen nämlich im Volumverhältnis 2:1. Nun ist die Dampfdichte des Schwefelsäureanhydrids 2·75 (Luft = 1), woraus für das Molekulargewicht 79·1 folgt. Das letztere entspricht der Formel SO_3 $(32 + 3 \times 16)$; und mit dieser Formel ist die vorstehende Spaltung auch in Einklang; denn man sieht, daß dann 2 Vol. SO_3, 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O_2 liefern müssen:

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2SO_3} = \underset{2\text{ Vol.}}{2SO_2} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2}.$$

Schwefelheptoxyd S_2O_7

80. entsteht, wenn ein Gemisch gleicher Volumina trocknen Sauerstoffes und Schwefeldioxyd einer dunklen elektrischen Entladung von hoher Spannung

ausgesetzt wird. Es besteht aus öligen Tröpfchen, welche unter 0° kristallisieren und sich wenig oberhalb 0° bereits in SO_3 und Sauerstoff zersetzen. Wird der Körper in Wasser gebracht, so entstehen Schwefelsäure und Sauerstoff:

$$4H_2O + 2S_2O_7 = 4H_2SO_4 + O_2.$$

Sauerstoffsäuren des Schwefels.

81. Schwefel bildet mit Sauerstoff und Wasserstoff eine große Anzahl von Säuren, nämlich 9. Es sind die folgenden:

1. Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$.
2. Unterschweflige Säure $H_2S_2O_4$.
3. Schweflige Säure H_2SO_3.
4. Schwefelsäure H_2SO_4.
5. Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$.
6. Dithionsäure $H_2S_2O_6$.
7. Trithionsäure $H_2S_3O_6$.
8. Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$.
9. Pentathionsäure $H_2S_5O_6$.

Zu beachten ist hierbei jedoch, daß von diesen neun Säuren nur die Schwefelsäure für sich isoliert worden ist; die übrigen sind nur in wäßriger Lösung oder in Salzen bekannt. Die zwei Wasserstoffatome, welche jede von diesen Säuren besitzt, sind beide durch Metall ersetzbar; wir haben demnach hier mit zweibasischen Säuren zu tun. Bei solchen Säuren ist es jedoch auch möglich, daß nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt wird. Die so entstehenden Salze heißen *saure Salze*.

Durch verschiedene Methoden, u. a. durch die kryoskopische, ist gefunden, daß die wäßrige Lösung der zweibasischen Säuren H_2A der Hauptsache nach die Ionen $H^{\cdot}$ und $(HA)'$ enthält und erst bei größerer Verdünnung eine weitere Spaltung des Ions $(HA)'$ in $H^{\cdot}$ und A'' eintritt. Die Salze M_2A dagegen sind fast ausschließlich in $2\,M^{\cdot}$ und A'' ionisiert, und die sauren Salze MHA in $M^{\cdot}$ und $(HA)'$. Die weitere Ionisierung von $(HA)'$ ist nicht nur von der Konzentration, sondern auch in hohem Grade von der Stärke der Säure abhängig, so daß, bei gleicher Konzentration, $(HA)'$ bei starken Säuren mehr als bei schwachen gespalten ist.

Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$

82. ist nur in verdünnter wäßriger Lösung existenzfähig; sie ist auch dann sehr unbeständig und zersetzt sich in kurzer Zeit völlig. Die Salze sind jedoch beständig und können auf folgende Weise bereitet werden:

1. Durch Kochen der Lösung eines Sulfites mit Schwefel:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + S = Na_2S_2O_3 \text{ oder in Ionen: } SO_3'' + S = S_2O_3''.$$

2. Durch Oxydation von Bisulfiden an der Luft:

$$\underset{\text{Calciumbisulfid}}{2CaS_2} + 3O_2 = 2CaS_2O_3.$$

3. Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Lösung eines Sulfites:

$$4Na_2S + 6SO_2 = 4Na_2S_2O_3 + S_2.$$

Das wichtigste Salz ist das Natriumthiosulfat, früher und auch jetzt noch öfter unterschwefligsaures Natrium oder Natriumhyposulfit genannt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung besitzt die Fähigkeit, die Halogenverbindungen des Silbers leicht zu lösen; daher rührt die ausgedehnte Anwendung, welche es in der Photographie (247) findet. Durch Oxydationsmittel wird es sehr leicht oxydiert, meistens zu Sulfat; dies geschieht z. B. durch Kaliumpermanganat, Salpetersäure und Chlor. Auch von letzterer Eigenschaft macht man praktischen Gebrauch, indem man das Natriumthiosulfat als Antichlor benutzt, d. h. um Stoffe von den letzten Spuren von Chlor zu befreien, welche nach dem Bleichen damit sehr hartnäckig haften bleiben und zerstörende Wirkung ausüben würden.

Silbernitrat fällt aus einer Lösung von Natriumthiosulfat ein weißes Silbersalz der Säure aus; wird der Niederschlag in der Flüssigkeit erwärmt, so wird er schwarz, indem sich Ag_2S bildet.

Gibt man zu einer verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat eine verdünnte Säure hinzu, so erfolgt Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

oder in Ionen:

$$S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = \underset{\text{Anion der schwefligen Säure}}{HSO_3'} + H^{\cdot} + S.$$

Es ist jedoch auch möglich, daß die Ionen sich teilweise zu Molekülen H_2SO_3 vereinigen, und daß erst diese in H_2O, S und SO_2 zerfallen.

Merkwürdig ist, daß bei dieser Zersetzung in verdünnter Lösung die Schwefelabscheidung nicht sofort sichtbar wird, sondern erst nach einigen Sekunden oder bei großer Verdünnung sogar Minuten. Man hat früher gemeint, daß bis zu dem Sichtbarwerden des Schwefels die Thioschwefelsäure völlig unzersetzt bleibe und erst von diesem Moment an die Zersetzung erfolge. Dies ist jedoch unrichtig; denn wenn man zu einer verdünnten Lösung von Thiosulfat eine äquivalente Menge verdünnter Säure hinzufügt, und ehe die Schwefelabscheidung noch sichtbar wird, die Flüssigkeit wieder neutralisiert, so tritt

doch einige Zeit später Schwefelabscheidung ein; es hatte sich daher zwar ein gewisser Teil der freien Thioschwefelsäure bereits zersetzt, aber der Schwefel befand sich in so außerordentlich fein verteiltem Zustand in der Flüssigkeit, daß er nicht gleich wahrgenommen werden konnte, sondern erst, nachdem er sich zu größeren Teilchen zusammengeballt hatte.

Unterschweflige Säure $H_2S_2O_4$.

83. Im achtzehnten Jahrhundert wurde bereits beobachtet, daß Zink von einer wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd ohne Wasserstoffentwicklung gelöst wird; jedoch zeigte erst Schützenberger, daß hierbei eine besondere Säure entsteht. Ein Salz derselben entsteht durch Einwirkung von Zink auf eine Lösung von saurem Natriumsulfit $NaHSO_3$ oder durch Elektrolyse einer solchen Lösung, wobei der freiwerdende Wasserstoff reduzierend wirkt.

Die unterschweflige Säure sowohl wie ihre Salze sind durch ihr energisches Reduktionsvermögen charakterisiert. Aus Sublimat- ($HgCl_2$), Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen fällt sie die Metalle aus. Jodlösung wird entfärbt (unter Bildung von HJ). Eine Lösung des rohen Natrium- oder Kalksalzes findet in der Blaufärberei zur Herstellung der Indigoküpe (Reduktion von Indigo zu Indigoweiß vgl. „Org. Ch.“ *399*) Verwendung. Auch durch freien Sauerstoff wird die Lösung sehr leicht oxydiert; sie wird daher benutzt, um den im Wasser gelösten Sauerstoff zu bestimmen.

Es gelang Bernthsen, das Natriumsalz der Säure in festem kristallisierten Zustand abzusondern, indem er seine konzentrierte wäßrige Lösung mit festem Kochsalz versetzte; es hat die Formel $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, sodaß die Säure selbst die Formel $H_2S_2O_4$ hat.

Schweflige Säure H_2SO_3.

84. Man nimmt an, daß in der wäßrigen Lösung von SO_2 die schweflige Säure H_2SO_3 enthalten ist; denn diese Lösung reagiert sauer, leitet den elektrischen Strom, gibt mit Basen Salze und entwickelt mit einigen Metallen, z. B. Magnesium, Wasserstoff. Die wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd gehorcht nicht dem Henryschen Gesetz (**9**), wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur; auch dies beweist die Existenz einer Verbindung zwischen dem Lösungsmittel und SO_2. Bei höherer Temperatur jedoch besteht diese Abweichung vom genannten Gesetz nicht mehr. Dadurch erklärt sich, daß man durch Sieden alles SO_2 aus der Lösung austreiben kann, denn die Verbindung zwischen Wasser und SO_2 ist dann völlig zerlegt. Die Verbindung H_2SO_3 selbst hat man jedoch nicht isolieren können. Die Salze besitzen die Zusammensetzung M_2SO_3 und $MHSO_3$, (M = einwertiges Metallatom). Die sauren Salze sind fast alle in Wasser löslich, von den neutralen nur die der Alkalien. Das saure Natriumsulfit $NaHSO_3$ wird in der organischen Chemie öfter verwendet. In Lösung gehen die Sulfite an der Luft durch Oxydation langsam in Sulfate über. Es ist sehr merkwürdig, daß sehr geringe Quantitäten organischer Stoffe, z. B. die Zufügung von nur $0 \cdot 1\ ^0/_{00}$ Alkohol, diese

Oxydation sehr bedeutend verzögern. Wir haben hier eins der wenigen Beispiele eines verzögernd wirkenden Katalysators.

Schwefelsäure H_2SO_4.

85. Die Schwefelsäure ist die wichtigste von den Säuren des Schwefels; sie kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Zunächst durch direkte Synthese aus ihren Elementen. Nach **79** kann SO_3 direkt aus Schwefel und Sauerstoff entstehen; wird dieses in Wasser gebracht, so bildet sich H_2SO_4.

Aus ihren Salzen kann die Säure gewonnen werden, indem man dieselbe mit Phosphorsäure destilliert. Ein Beispiel ihrer Bildung durch Einwirkung von Sauerstoff auf Schwefelverbindungen ist die Oxydation einer wäßrigen Lösung von SO_2 durch die Luft. Umgekehrt kann auch die Einwirkung von Schwefel auf Sauerstoffverbindungen Schwefelsäure liefern; so z. B. wenn konzentrierte Salpetersäure HNO_3 mit Schwefel gekocht wird; Kaliumsulfat entsteht durch Erhitzen von Schwefel mit Salpeter (KNO_3).

Von der Bildung durch Einwirkung einer Sauerstoff- auf eine Schwefelverbindung gibt die Oxydation von SO_2 durch Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes weiter unten ein Beispiel.

86. Die technische Darstellung der Schwefelsäure wird heutzutage nach zwei Methoden ausgeführt: 1) durch den Bleikammerprozeß; 2) durch das Kontaktverfahren. Nach beiden werden sehr große Mengen hergestellt.

Der *Bleikammerprozeß* beruht auf folgenden Reaktionen: 1. der Oxydation von SO_2 bei Gegenwart von Wasser durch Salpetersäure; 2. der Oxydation der dabei aus der Salpetersäure entstehenden niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes durch den Sauerstoff der Luft. Bei dem letzteren Vorgang wird teils Salpetersäure zurückgewonnen, teils werden solche Oxydationsstufen des Stickstoffes gebildet, welche SO_2 aufs neue zu Schwefelsäure oxydieren. Hierbei entstehen abermals die niedrigen Stickoxyde, welche wiederum durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden und so fort; dieser Theorie zufolge könnte man demnach durch eine bestimmte Menge Salpetersäure unbegrenzte Mengen SO_2 mit Hülfe des Luftsauerstoffes in Schwefelsäure überführen. In Wirklichkeit ist dies jedoch nicht der Fall; denn zu einem kleinen Teil werden die Stickstoffoxyde durch SO_2 noch weiter reduziert, so daß Stickoxydul oder Stickstoff entstehen, welche unter den Bedingungen des technischen Prozesses nicht mehr im stande sind, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Wie aus dem Gesagten bereits hervorgeht, ist der chemische Prozeß, welcher der Schwefelsäurefabrikation zu Grunde liegt, ein



sehr komplizierter; es ist sogar noch nicht gelungen, ihn völlig aufzuklären.

Der Verlauf ist in der Hauptsache folgender:

I. SO_2 wird durch Salpetersäure bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure oxydiert:

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Das hierbei entstehende Stickoxyd NO wird durch Sauerstoff und Wasser wieder zu Salpetersäure oxydiert:

$$2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3.$$

II. Das Stickoxyd kann jedoch noch nach einer andern Reaktion Sauerstoff aufnehmen:

$$NO + O = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{NO_2}.$$

NO_2 vermag ebenfalls SO_2 zu oxydieren unter Rückbildung von NO:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

III. SO_2 und Salpetersäure, oder SO_2, NO_2, Sauerstoff und Wasser können so miteinander reagieren, daß eine kristallisierte feste Verbindung, die Nitrosylschwefelsäure $SO_2OH(ONO)$ („Bleikammerkristalle"), entsteht, welche durch Wasser in $NO + NO_2$ und Schwefelsäure zerlegt wird:

$$SO_2 + HNO_3 = SO_4H(NO).$$
$$2SO_2 + NO_2 + NO + O_2 + H_2O = 2SO_4H(NO).$$
$$2SO_4HNO + 2H_2O = 2SO_4H_2 + 2HNO_2$$
$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O.$$ (Vgl. **126**.)

Von mancher Seite wird angenommen, wobei man sich auf Versuche von LUNGE stützt, daß die Bildung der Schwefelsäure nach III die Hauptreaktion ist.

Das Bleikammer-Verfahren zerfällt in drei einzelne Abschnitte:

1) die Darstellung von SO_2;
2) die Oxydation von SO_2;
3) die Konzentration der gewonnenen Schwefelsäure.

Zu 1. Das Material für die Gewinnung von SO_2 ist Schwefel oder Pyrit (Schwefelkies) FeS_2. Schwefel liefert eine reinere Säure als Pyrit; die mit Hülfe des letzteren bereitete Säure ist fast immer arsenhaltig. Da die Verwendung von Schwefel sich jedoch teurer stellt als die von Pyrit, benutzt man fast ausschließlich den letzteren zur Schwefelsäurefabrikation; nur eine beschränkte Anzahl von Fabriken

verwendet zur Darstellung von Schwefelsäure für pharmazeutische Zwecke Schwefel als Ausgangsmaterial.

Das Rösten des Pyrits erfolgt in Öfen verschiedener Konstruktion. Sie sind jedoch alle so eingerichtet, daß mit dem gebildeten Schwefeldioxyd eine reichliche Menge Luft den Ofen verläßt; diese Röstgase gelangen in einen Kanal, worin sich die von dem Gasstrom mitgerissenen festen Teilchen absetzen. Dieser Kanal leitet die Gase weiter in den Teil der Fabrikanlage, in welchem die Oxydation stattfindet.

Zu 2. Zur Oxydation der schwefligen Säure dient eine hauptsächlich aus 3 Teilen, dem Glover-Turm *A*, den Bleikammern *B*, *B'*, *B''* und dem Gay-Lussac-Turm *C* bestehende Anlage (Fig. 34).

Der Glover-Turm ist mit groben Steinen angefüllt, über denen eine Schicht kleinerer Koksstücke liegt. Oben auf diesem Turm steht ein Reservoir, welches die nitrose Schwefelsäure (s. S. 124) aufnimmt, die aus dem Gay-Lussac-Turm und den Bleikammern kommt, und im Glover-Turm konzentriert werden soll. Sie fließt aus einer horizontal sich drehenden Röhre über die Füllung des Turmes.

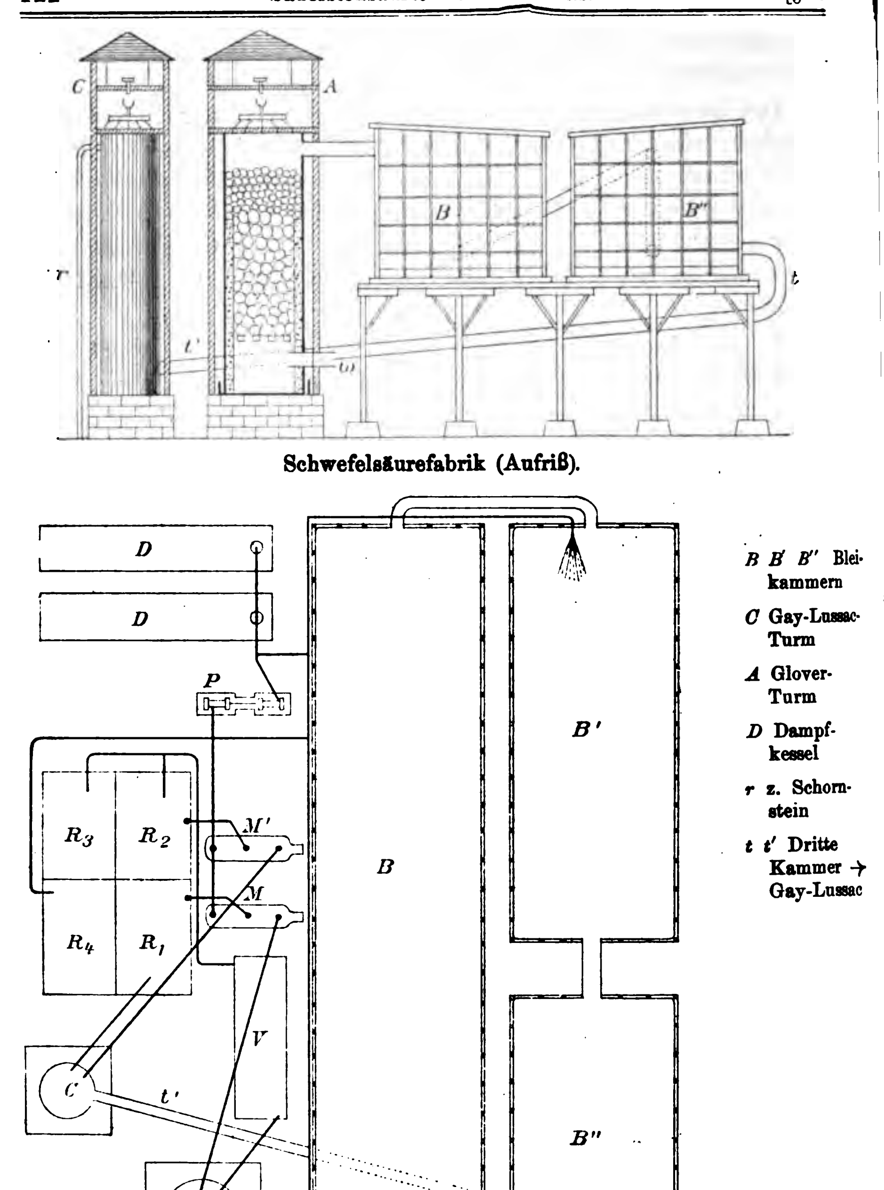
Die Bleikammern sind drei oder vier an der Zahl mit einem Gesamtinhalt von 4—5000 Kubikmetern. Für ihre Wandungen ist als Material das Blei gewählt worden, weil dieses das einzige von den verbreiteten Metallen ist, welches durch die Schwefelsäure und die zu ihrer Darstellung dienenden andern Stoffe nur wenig angegriffen wird. Die Bleikammern kommunizieren untereinander mit dem Glover- und dem Gay-Lussac-Turm mittels Bleiröhren. Außerdem sind in den ersten beiden Kammern, vornehmlich in der Nähe der die Gase zuführenden Röhre, Rohre angebracht, welche Wasserdampf aus den Dampfkesseln *DD* zuführen.

Der Gay-Lussac-Turm ist gewöhnlich ganz mit Koks gefüllt. Oben auf dem Turm ist ein Reservoir angebracht, welches Schwefelsäure von 60—62° Baumé (88) enthält, die aus dem Glover-Turm kommt.

Betrachten wir jetzt, welche Aufgabe jedem dieser drei Apparate, — Glover-Turm, Gay-Lussac-Turm und Bleikammern — zufällt.

Die Gase, welche aus dem Pyritofen kommen, bestehen aus einem Gemisch von SO_2 und Luft, letzterer in größerer Menge als für die Oxydation nötig ist; sie besitzen eine Temperatur von etwa 300°, wenn sie durch die Öffnung *ω* in den Glover-Turm *A* eintreten. Der Gasstrom begegnet in dem Turm aufsteigend einem Säuregemisch, das von oben herabfließt; dieses besteht aus der dem Gay-





Schwefelsäurefabrik (Aufriß).

Fig. 34. Schwefelsäurefabrik (Grundriß).

Lussac-Turm entstammenden nitrosen Schwefelsäure, verdünnt mit der Säure, welche sich in den Bleikammern sammelt (Kammer-

säure) und ein wenig Salpetersäure, letztere um die bei der Fabrikation verloren gehenden Stickoxyde zu ersetzen. Man erreicht mit dem Glover-Turm folgendes: Erstens enthält die Säure, welche aus dem Turm unten abläuft, nur noch Spuren nitroser Produkte (128); diese sind verflüchtigt und durch die aus dem Pyritofen kommenden heißen Gase mit fortgeführt. Zweitens wird die Schwefelsäure von einem Teil des Wassers befreit, mit dem sie verdünnt war; das Wasser wird in Dampfform von dem durchpassierenden Gasstrom mitgeführt; die ablaufende Säure hat 60—62° Baumé. Drittens sind die Gase nach dem Passieren des Turmes auf 60—80° abgekühlt und befinden sich im obersten Teil desselben bereits in dem für die Bildung von Schwefelsäure günstigen Zustand; der Glover-Turm liefert infolgedessen eine Säuremenge, welche mindestens so groß ist, wie der zehnte Teil des in den Kammern gebildeten Produktes.

Aus dem Glover-Turm gelangt das Gasgemisch, welches jetzt aus Stickoxyden, Luft, Wasserdampf und Schwefeldioxyd besteht, in die erste Kammer, in welcher ebenso wie in der zweiten die oben angegebenen Reaktionen erfolgen. Die dritte Kammer dient vornehmlich dazu, die Gase abzukühlen und zu trocknen, ehe sie in den Gay-Lussac-Turm kommen; aus diesem Grunde ist sie auch nicht mit einem Rohr für Wasserdampf versehen.

Wenn die Gase die dritte Kammer verlassen, enthalten sie nitrose Produkte, welche noch ausgebeutet werden können. Der Gay-Lussac-Turm hat den Zweck, dieselben zurückzuhalten, indem sie dort in Säure von 62° Baumé gelöst werden. Die Gase werden durch das Rohr *tt'* von unten in den Turm geleitet, geben ihre Stickoxyde an die Schwefelsäure ab, mit welcher, wie oben beschrieben, die in dem Turm aufgeschichteten Koks befeuchtet sind, und entweichen durch das Rohr *r*, welches in den Fabrikschornstein mündet, wodurch ein kräftiger Zug durch das ganze System hindurch unterhalten wird.

Zu 3. Die in den Kammern bereitete Säure enthält ungefähr 67% H_2SO_4 (53° Baumé); in diesem Zustande wird sie direkt nur zur Darstellung von Kunstdünger (Superphosphat) verwendet. Für die meisten sonstigen Verwendungen muß sie konzentriert werden. Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels hat 66° B. (= Baumé) oder 96—98% H_2SO_4; sie wird aus der Kammersäure bereitet, indem man diese zuerst in bleiernen Apparaten bis auf 78% (60° B.), sodann in einem Platingefäß eindampft.

Diese rohe Schwefelsäure des Handels (öfter auch „Englische Schwefelsäure" genannt) enthält noch verschiedene Verunreinigungen



und ist gewöhnlich dadurch mehr oder weniger braun gefärbt, daß Stückchen Stroh (von der Verpackung der Korbflaschen) hineinfallen und verkohlen. Man kann sie reinigen, indem man sie verdünnt, wodurch das gelöste Bleisulfat ausgefällt wird, und danach ein wenig Schwefelbaryum BaS hineinrührt; dadurch entstehen unlösliches $BaSO_4$ und H_2S, welcher etwa noch vorhandenes Blei sowie Arsen (**163**) niederschlägt. Man gießt von dem Ausgeschiedenen ab, konzentriert die Säure und destilliert sie zum Schluß.

Technische Fabrikation nach der *Kontaktmethode*.

Wir haben bereits gesehen, daß SO_2 sich mit Sauerstoff direkt zu SO_3 vereinigt, eine Reaktion, welche durch katalytische Wirkung von platiniertem Asbest sehr befördert wird. Dieser Vorgang bildet die Grundlage eines technischen Verfahrens, bei welchem statt Sauerstoff Luft verwendet wird. Bei diesem Prozeß kann man vier Stufen unterscheiden: 1. Bereitung des Gemisches von Sauerstoff und Luft; 2. Reinigung des Gasgemisches; 3. Bildung von SO_3; 4. Vereinigung von SO_3 mit Wasser zu H_2SO_4. Wir wollen diese vier Abschnitte kurz besprechen.

Zu 1. Das Gasgemisch („Röstgas") wird ebenso bereitet wie für den Bleikammerprozeß. Aus Gründen, die wir gleich kennen lernen werden, ist es notwendig für einen großen Überschuß an Sauerstoff zu sorgen. Während der Gleichung $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ zufolge auf 2 Mole SO_2 nur 1 Mol Sauerstoff für die Bildung von SO_3 erforderlich ist, wendet man tatsächlich auf 2 Vol. SO_2 ca. 3 Vol. O_2 (= 15 Vol. Luft) an.

Zu 2. Die Kontaktmasse (der platinierte Asbest) ist nur dann dauernd wirksam, wenn die Röstgase völlig rein sind, d. h. nur aus einem Gemisch von SO_2 und Luft bestehen. Die vollständige Reinigung dieser Gase hat große Schwierigkeiten bereitet, welche jedoch durch die ausdauernde Arbeit von Knietsch in der „Badischen Anilin- und Sodafabrik" völlig überwunden worden sind. Das Röstgas muß völlig staubfrei sein, weil andernfalls die Kontaktmasse sich mit Staub bedecken und unwirksam werden würde. Man unterwirft das Röstgas nach seiner Befreiung von Staub der „optischen Prüfung", d. h. man läßt es eine Röhre passieren, welche an beiden Enden mit Glasplatten verschlossen ist, so daß man erkennen kann, ob noch Staubteilchen („Nebel") in dem Gase schweben. Aber auch wenn die optische Prüfung die vollkommene Abwesenheit von Staubteilchen anzeigt, verliert die Kontaktmasse doch ihre Wirksamkeit, wenn das Röstgas nicht vollkommen frei von Arsenverbindungen ist. Selbst sehr geringe Spuren der letzteren lähmen mit der Zeit die Kontaktwirkung. Diese Arsenverbindungen gelangen dadurch in das Röstgas, weil die

meisten Pyrite, die man röstet, arsenhaltig sind (86,1). Knietsch gelang es schließlich, das Arsen völlig zu entfernen, indem er Dampf einblasen ließ, um die arsenhaltigen Nebel niederzuschlagen.

Zu 3. Da bei hoher Temperatur SO_3 in SO_2 und O dissoziiert ist, so liegt in der Bildung von SO_3 aus diesen beiden Gasen ein umkehrbarer Prozeß vor; man muß also schreiben:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

Nennt man den Druck von SO_2 im Gleichgewichtszustand p_1, den von O_2 p_2, von SO_3 p_3, so gilt nach **51** die Gleichgewichtsbeziehung

$$p^2_1 p_2 = k.p^2_3,$$

in der k die Gleichgewichtskonstante ist. Aus dieser Gleichung folgt sofort, daß bei einem Überschuß von SO_2 oder von O_2 die Bildung von SO_3 zu einem größeren Betrage erfolgen muß; denn wenn p_1 oder p_2 wächst, so nimmt auch p_3 zu. Da es nun darauf ankommt, eine gegebene Menge SO_2 so vollständig wie möglich in SO_3 überzuführen, kann man dies erreichen durch Anwendung eines großen Überschusses an Sauerstoff, was in der Praxis auch geschieht. (S. oben unter 1.)

Auch vom Druck muß der Gleichgewichtszustand abhängig sein, denn wenn man diesen auf das n-fache bringt, so wird aus der Gleichung

$$(np_1)^2 \cdot np_2 = k \cdot n^2 p^2_3 \text{ oder } np^2_1 p_2 = kp^2_3,$$

woraus folgt, daß p_3 durch vermehrten Druck ($n > 1$) größer wird, d. h. die Bildung von SO_3 vollständiger ist (s. **102**, 5). Diesen Umstand nutzt man technisch jedoch nicht aus, weil die Apparate für höheren Druck viel komplizierter werden müßten.

Endlich ist noch der Einfluß der Temperatur zu erwähnen. Die Vereinigung von SO_2 und O_2 erfolgt leicht bei ca. 400°; bei dieser Temperatur ist also das Gleichgewicht im System

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$

fast ganz nach links verschoben. Wird die Temperatur höher hinaufgetrieben, so nimmt die Menge SO_3, die sich bildet, erst langsam, dann von 600° bis 800° schnell ab, und bei ca. 1000° ist SO_3 vollständig dissoziiert, bildet sich also überhaupt nicht mehr. Diese Temperaturen gelten für ein Gemisch von SO_2 und soviel Luft, daß das Verhältnis $SO_2 : O_2$ etwa 2 : 3 ist und für gewöhnlichen Druck.

Will man also eine möglichst vollständige Umwandlung von SO_2 in SO_3 erzielen, so muß man die Temperatur in den Apparaten auf ca. 400° halten, und zwar müssen diese gekühlt werden, weil die Bildungswärme von SO_3 sehr groß ist:

$$SO_2 + O = SO_3 + 22600 \text{ Kal}$$

(SO_2 = 1 Grammmolekül, O = 1 Grammatom **97**). Jene Temperatur würde sonst leicht überschritten. Zweckmäßig läßt man diese Kühlung durch das Gemisch von SO_2 und Luft selbst besorgen, welches kalt in den Apparat eintritt, darin auf etwa 400° vorgewärmt wird und darauf mit der Kontaktmasse in Berührung kommt, wodurch die Bildung von SO_3 erfolgt.

Der Apparat (Fig. 35) ist so eingerichtet: In den Röhren *a b* befindet sich der platinierte Asbest (bei *b*), welcher auf siebartigen Platten ausgebreitet ist, wie man sie in der mittleren Röhre erkennt. Das gereinigte Röstgas streicht zunächst an diesen Röhren außen entlang, wobei es durch die Wärme, welche innen frei wird, vorgewärmt wird und tritt dann selbst in diese Röhre ein, wo die Vereinigung zu SO_3 zu stande kommt. Die Temperatur kann man durch Verlangsamung oder Beschleunigung des Gasstroms nach Bedarf regulieren.

Vor dem ersten Zulassen der Gase muß man den Apparat auf 400° vorwärmen.

Fig. 35.
Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren.

Zu 4. Die Vereinigung von SO_3 und H_2O erfolgt sehr energisch (**79**). Die Erwartung, daß die Bereitung von H_2SO_4 aus SO_3 und H_2O keine besonderen Schwierigkeiten bieten würde, bestätigte sich gleichwohl nicht. Denn wenn SO_3 in verdünnte Schwefelsäure eingetragen wird, entweichen stets Nebel von SO_3, die natürlich einen Verlust bedeuten. Nur dann, wenn die absorbierende Flüssigkeit eine 97—98%ige Schwefelsäure ist und durch Zufließen von Wasser oder verdünnter Säure diese Konzentration stets erhalten bleibt, findet eine vollständige und momentane Absorption von SO_3 statt.

Theoretisch läßt sich dies aus zwei Gründen erklären; erstens dadurch das Wasser SO_3 in sein Polymeres $(SO_3)_2$ überführt (**79**), welches nur langsam von Schwefelsäure absorbiert wird; zweitens dadurch, daß bei dieser Konzentration die Dampfspannung des Systems $x\,SO_3 + y\,H_2O$ ein Minimum besitzt, welches sehr niedrig liegt.

87. Die reine Verbindung H_2SO_4 ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölige Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur fest

wird und dann wieder bei + 10·0° schmilzt. Ihr spez. Gewicht im flüssigen Zustand ist 1·8500 bei 15°.

Die konzentrierte Säure, welche man durch Destillation gewinnt, stellt nicht die Verbindung H_2SO_4 vor, sondern enthält noch ca. 1·5% Wasser. Um die reine Verbindung H_2SO_4 zu erhalten, versetzt man die destillierte Säure mit der entsprechenden Menge SO_3. Wird reine H_2SO_4 erhitzt, so beginnt sie bereits bei 30° Dämpfe von SO_3 abzugeben; dies setzt sich solange fort, bis der Siedepunkt, bei 317° (750 mm Druck), erreicht ist, wo dann eine Säure mit 1·5% Wasser destilliert. Wird der Dampf der Schwefelsäure über den Siedepunkt erhitzt, so tritt Dissoziation in H_2O und SO_3 ein; letztere wird bei 450° vollständig, denn die Dampfdichte ist bei dieser Temperatur zu 25·1 gefunden, während die für $SO_3 + H_2O$ berechnete Dampfdichte 24·5 ist.

Mischt man Schwefelsäure mit Wasser, so tritt eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung auf. Dies muß deshalb, zumal in Glasgefäßen, mit Vorsicht in der Weise ausgeführt werden, daß die Säure in das Wasser in dünnem Strahl und unter Umrühren eingegossen wird; bei umgekehrtem Verfahren, wenn man das Wasser in die Schwefelsäure gießt, kann die intensive Wärmeentwicklung ein Springen des Glases bewirken. Mischt man die Säure dagegen mit Eis in bestimmtem Verhältnis, so erfolgt starke Abkühlung.

Das Mischen von Schwefelsäure und Wasser geht mit einer Kontraktion einher; d. h. das Volumen der verdünnten Säure ist kleiner als dasjenige der Summe der Volumina Wasser und Säure.

Die Schwefelsäure kann mit Wasser Hydrate bilden.

Man gewinnt einen guten Überblick über die Hydrate, wenn man die Schmelzpunktskurve der Mischungen von SO_3 und Wasser betrachtet (Fig. 36). Ein Gemisch von 62% SO_3 + 38% H_2O hat einen Gefrierpunkt von − 20°. Fügt man SO_3 zu, so steigt dieser Punkt, bis bei $SO_3 + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2O$ ein erstes Maximum erreicht wird, welches bei + 8° liegt. Die ganze Masse erstarrt hierbei zu Kristallen obiger Zusammensetzung. Weitere Zufügung von SO_3 wirkt auf den Schmelzpunkt des Hydrats $H_2SO_4 \cdot H_2O$ wie jeder andre Zusatz eines Fremdkörpers zu einer einheitlichen Substanz: der Schmelzpunkt sinkt zunächst (42); beim Kristallisieren scheidet sich aber das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ aus. Bei einer Zusammensetzung von ungefähr $3H_2O + 2SO_3$ wird ein eutektischer Punkt erreicht (237). Die Masse erstarrt bei − 35° zu einem Gemisch von $H_2SO_4 + H_2O$ und H_2SO_4. Weiteres Zufügen von SO_3 verursacht eine Hebung des Schmelzpunktes, bis bei + 10° ein zweites Maximum erreicht wird, wo alles zu einer einheitlichen kristallisierten Masse, aus reinem H_2SO_4 bestehend, erstarrt. Längs dieses emporsteigenden Teiles der Kurve kristallisiert H_2SO_4 aus. Den weiteren Verlauf der Schmelzpunktskurve zeigt noch ein dritter Maximumpunkt, welcher mit dem Hydrat $H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$ (Pyroschwefelsäure) korrespondiert; die Kurve endet im Schmelzpunkt der asbestartigen Form von SO_3 bei + 40°.



Die Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure, jedoch nicht so stark wie Salzsäure, denn während die letztere bei einer Verdünnung von $^1/_{10}$ Mol pro Liter zu ca. 95% ionisiert ist, zeigt Schwefelsäure bei der nämlichen Verdünnung nur 55% Spaltung,

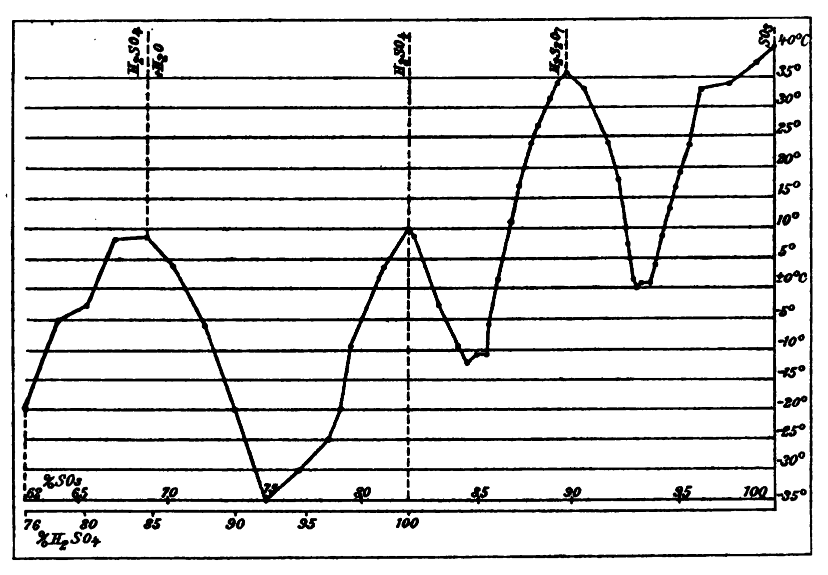


Fig. 36. Schmelzpunktskurve des Systems $x\,SO_3 + y\,H_2O$.

wobei der ionisierte Teil ganz in $2H^{\cdot} + SO_3''$ gespalten ist. Bei größerer Konzentration sind auch Ionen HSO_4' nachweisbar. In Berührung mit vielen Metallen entwickelt sie Wasserstoff; wie schon erwähnt, macht man hiervon zur Darstellung von Wasserstoff Gebrauch. Die Säure muß jedoch verdünnt sein; denn wenn sie zu stark ist (oder beim Erwärmen), reduziert der gebildete Wasserstoff die Schwefelsäure zum Teil, so daß das entwickelte Gas Schwefelwasserstoff enthält. Auch beim Einleiten von Wasserstoff in heiße Schwefelsäure entsteht SO_2. Hierauf beruht auch die Einwirkung von Kupfer auf heiße konzentrierte Schwefelsäure (78). Ebenso wie Kupfer verhalten sich Quecksilber, Silber und einige andre Metalle. Platin und Gold werden nicht angegriffen.

In Papier, Leinwand, Kleiderstoffe und dergl. frißt die Schwefelsäure Löcher ein; überhaupt wirkt sie auf die meisten organischen Substanzen zerstörend und verkohlend. Dies beruht einerseits auf der großen Neigung der Schwefelsäure, sich mit Wasser zu vereinigen, vermöge welcher sie andern Stoffen nicht nur ihren Wassergehalt

entzieht, sondern auch die Elemente des Wassers aus organischen Verbindungen unter Wasserbildung abspaltet; anderseits gibt die Schwefelsäure an die organischen Körper Sauerstoff ab, wird also selbst reduziert.

Um freie Schwefelsäure z. B. in Essig nachzuweisen, wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad mit ein wenig Zucker eingedampft. Die freie Schwefelsäure verkohlt denselben beim Konzentrieren.

Die meisten Salze der Schwefelsäure (Sulfate) sind in Wasser löslich. Unlöslich sind Baryum-, Strontium- und Bleisulfat, während Calciumsulfat oder Gips in Wasser etwas, aber nur sehr wenig löslich ist. Die Bildung von Baryumsulfat, $BaSO_4$, wird als Reagens auf Schwefelsäure, oder wie man besser sagt, auf das Ion SO_4'' benutzt.

Die Sulfate sind im allgemeinen sehr beständig; sie können ohne Zersetzung auf recht hohe Temperaturen erhitzt werden. Die sauren Salze verlieren beim Erhitzen zuerst Wasser und gehen dadurch in Pyrosulfate über:

$$2NaHSO_4 = H_2O + \underset{\text{Natriumpyrosulfat}}{Na_2S_2O_7}.$$

Diese Pyrosulfate liefern bei weiterem Erhitzen SO_3, wodurch neutrale Salze entstehen:

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

88. Die Schwefelsäure, welche auch wohl Vitriolöl genannt wird, findet verschiedenartigste Anwendung. Sie wird für die Bereitung der meisten andern Mineralsäuren aus deren Salzen benutzt. Für die Fabrikation der Soda nach LEBLANC wird sie in erstaunlichen Mengen gebraucht; in fast allen andren Zweigen der chemischen Industrie findet sie Verwendung. Im Laboratorium benutzt man sie unter anderem auch als Trockenmittel. Eine feuchte Substanz wird sehr vollständig getrocknet, wenn man sie in einen geschlossenen Apparat neben eine Schale mit konzentrierter Schwefelsäure bringt. Zu diesem Zwecke hat man besondere Apparate, die Exsikkatoren.

Die Bestimmung des Gehaltes der Schwefelsäure ist sehr häufig erforderlich. Gewöhnlich wird dazu das spez. Gewicht benutzt, welches man mit Hülfe eines Aräometers (Flüssigkeitsmessers) schnell ermittelt. Aus dafür berechneten Tabellen ist leicht zu ersehen, welchen Gehalt an H_2SO_4 oder an SO_3 eine verdünnte Säure besitzt, deren spez. Gewicht und Temperatur bekannt sind. ANTOINE BAUMÉ, ein Chemiker in der zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts, hat ein Aräometer mit willkürlicher

Skala konstruiert, dessen Nullpunkt reines Wasser angibt, und das so graduiert ist, daß Punkt 10 der Skala in einer 10 % igen Kochsalzlösung erreicht wird, wobei die Teilung aus gleichen Intervallen besteht. 100 % H_2SO_4 wird dann durch den Skalenteil 66·6 angezeigt. In der Industrie wird noch heutzutage der Gehalt der Schwefelsäure nach „Graden BAUMÉ" angegeben.

Rauchende Schwefelsäure

89. wird Schwefelsäure genannt, welche durch Auflösen von SO_3 in Schwefelsäure erhalten wird.

Sie ist eine dicke ölige Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht, indem sie SO_3-Dämpfe ausstößt; ihr spez. Gewicht beträgt 1·85—1·90.

Chloride der Schwefelsäure.

90. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure entsteht eine Verbindung SO_3HCl, Chlorsulfonsäure:

$$H_2SO_4 + PCl_5 = SO_3HCl + POCl_3 + HCl.$$

Derselbe Körper entsteht auch durch direkte Vereinigung von SO_3 und HCl. Er bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, mit dem spez. Gewicht von 1·766 bei 18° und dem Siedepunkt 158°. Bringt man ihn mit Wasser zusammen, so entstehen unter heftiger Reaktion Salzsäure und Schwefelsäure:

$$SO_3HCl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.$$

Eine Verbindung SO_2Cl_2, Sulfurylchlorid, wird durch direkte Vereinigung von SO_2 und Cl_2 erhalten, am leichtesten so, daß man zuerst Kampher mit SO_2 sättigt (welches sich darin leicht löst) und dann Chlor darüber leitet, wobei der Kampher unverändert bleibt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 69·1° siedet, einen stechenden Geruch besitzt, an der Luft stark raucht und ein spez. Gewicht von 1·6674 bei 20° besitzt. Mit wenig Wasser liefert sie Chlorsulfonsäure und Salzsäure, mit viel Wasser Schwefelsäure und Salzsäure:

$$SO_2Cl_2 + H_2O = SO_3HCl + HCl;$$

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Diese Zersetzungen des Sulfurylchlorids kann man sich in folgender Weise veranschaulichen:

$$SO_2\left|\begin{array}{c|c} Cl + H & OH \\ \hline Cl + H & OH \end{array}\right. = SO_2{}^{OH}_{OH} + 2HCl.$$

An die Stelle der beiden Chloratome sind demnach zwei OH-Gruppen (Hydroxyle) getreten. Auf Grund hiervon nimmt man in naher Analogie mit organischen Verbindungen an, daß die Schwefelsäure zwei Hydroxylgruppen enthält. Daraus ergibt sich für die Anordnung der Atome in dem Molekül der Schwefelsäure, als Struktur- oder Konstitutionsformel, das Schema:

$$SO_2\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array},$$

in welchem die Gruppe SO_2 (Sulfuryl) mit zwei Hydroxylen verbunden ist.

Das Sulfurylfluorid SO_2Fl_2, welches durch direkte Vereinigung von SO_2 und Fl_2 erhalten werden kann, hat dieselbe merkwürdige Beständigkeit wie SFl_6 (75). Es ist ein farb- und geruchloses Gas, flüssig bei -52^0, fest unter -120^0. Es kann mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150^0 erhitzt werden ohne sich zu zersetzen. Durch Laugen wird es nur sehr langsam angegriffen; Natrium kann in dasselbe geschmolzen werden ohne seinen Metallglanz zu verlieren.

Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$.

91. Das Kaliumsalz $K_2S_2O_8$, oder noch besser das Ammoniumsalz $(NH_4)_2S_2O_8$, erhält man durch Elektrolyse einer kaltgesättigten Lösung des betreffenden Sulfats in Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·3. In einer solchen Lösung haben wir unter andern auch die Ionen $H^{\cdot}$ und KSO_4'; die letzteren entladen sich an der Anode und vereinigen sich zu $K_2S_2O_8$, welches schwer löslich ist und als weiße Kristallmasse sich abscheidet. Diese Vereinigung zweier KSO_4'-Gruppen findet jedoch nur dann statt, wenn ihre Konzentration an der Anode ziemlich groß ist; denn wenn dies nicht der Fall ist, so ist mehr Gelegenheit für Nebenreaktionen vorhanden, z. B. derart, daß mit Wasser $2KHSO_4$ und $2OH$ entsteht, welches letztere H_2O und O gibt. Eine solche hohe Konzentration an der Anode erreicht man mit Hülfe einer sehr kleinen Elektrode. Man hat dann nämlich an der Anode eine hohe Stromdichte, d. h. eine große Menge Elektrizität muß durch eine kleine Elektrodenoberfläche strömen. Der Effekt ist daher der, daß eine große Menge KSO_4-Ionen innerhalb eines kleinen Radius entladen wird, also die Konzentration der KSO_4-Gruppen sehr hoch wird.

Schon bei 100^0 zersetzt sich Kaliumpersulfat in folgender Weise:

$$2K_2S_2O_8 = \underset{\text{K-Pyrosulfat}}{2K_2S_2O_7} + O_2.$$

Das Baryumsalz der Überschwefelsäure ist in Wasser löslich, ebenso die meisten andern der bis jetzt bekannten Salze.

Die Lösung des Kaliumpersulfats in Schwefelsäure heißt Caro's Flüssigkeit. Sie enthält wahrscheinlich eine Säure $H_2SO_5 = SO_2\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown O_2H\end{smallmatrix}$, da eine Flüssigkeit mit denselben Eigenschaften erhalten wird beim Mischen einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit überschüssiger starker Schwefelsäure:

$$SO_2\begin{smallmatrix}\diagup \overline{|OH + H|}O_2H \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} = SO_2\begin{smallmatrix}\diagup O_2H \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Auf Grund dieser Bildungsweise gibt Baeyer der Verbindung den Namen Sulfomonopersäure und die vorstehende Formel. Sie besitzt sehr kräftiges Oxydationsvermögen. Aus Jodkalium macht sie Jod frei; sie oxydiert SO_2 zu SO_3, Ferro- zu Ferrisalz, und fällt aus Lösungen von Silber-, Kupfer-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen höhere Oxyde dieser Metalle. Dagegen entfärbt sie weder Permanganatlösung, noch vermag sie Chromsäure- und Titansäurelösung zu oxydieren; hierdurch unterscheidet sie sich von Wasserstoffsuperoxydlösung, mit der sie im übrigen viel Ähnlichkeit zeigt.

Polythionsäuren.

92. Unter diesem Namen faßt man vier Säuren von der allgemeinen Formel $H_2S_nO_6$ zusammen, wo die Zahl der Schwefelatome n = 2, 3, 4 und 5 sein kann und den Namen der einzelnen Säuren bestimmt.

Dithionsäure $H_2S_2O_6$. Das Mangansalz dieser Säure wird erhalten, wenn man feingepulverten Braunstein in Wasser aufschlemmt und SO_2 einleitet:

$$2SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6.$$

Gleichzeitig entsteht hierbei ein wenig Schwefelsäure. Zu der Flüssigkeit wird Barytwasser zugesetzt, wodurch die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ausgefällt und das Mangansalz in das Barytsalz übergeführt wird:

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2.$$

Aus diesem Baryumsalz kann durch Schwefelsäure die Dithionsäure in Freiheit gesetzt werden. Die Lösung läßt sich im Vakuum über Schwefelsäure einengen, bis ihr spez. Gewicht 1·347 beträgt; bei weiterer Konzentration oder beim Erwärmen tritt Zersetzung ein:

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2.$$

Trithionsäure $H_2S_3O_6$. Kaliumtrithionat entsteht, wenn man in eine Lösung von Kaliumthiosulfat Schwefeldioxyd bis zur Sättigung leitet:

$$3SO_2 + 2K_2S_2O_3 = 2K_2S_3O_6 + S.$$

Die freie Säure ist unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich in verdünnter Lösung in Schwefel SO_2 und H_2SO_4:

$$H_2S_3O_6 = H_2SO_4 + S + SO_2.$$

Tetrathionsäure. Ihre Salze bilden sich durch Einwirkung von Jod auf die Lösung eines Thiosulfats:

$$2K_2S_2O_3 + 2J = 2KJ + K_2S_4O_6.$$

Die Säure selbst kann aus dem auf analoge Weise bereiteten Barytsalz durch Behandlung mit Schwefelsäure erhalten werden; gleichfalls nur in wäßriger Lösung. In verdünnter Lösung ist sie recht beständig, in konzentrierter zersetzt sie sich in Schwefel, SO_2 und H_2SO_4.

Pentathionsäure. Mischt man Lösungen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, so erfolgt in der Hauptsache eine gegenseitige Oxydation und Reduktion dieser Verbindungen unter Abscheidung von Schwefel (78). Der Vorgang ist jedoch viel komplizierter, indem sich daneben Polythionsäuren, unter diesen auch Pentathionsäure, bilden. Das Gemisch von H_2Saq und SO_2aq heißt Wackenroders Flüssigkeit. Von der Pentathionsäure sind gut kristallisierte Salze bekannt.

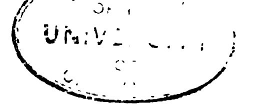
Anwendung des Natriumthiosulfats in der „Maßanalyse"; Jodometrie.

93. Gibt man Natriumthiosulfat zu einer Jodlösung, so wird die intensiv braune Flüssigkeit entfärbt, da Jodnatrium und Natriumtetrathionat entstehen, die beide farblos sind:

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ;$$

oder wenn man nur die beteiligten Ionen berücksichtigt:

$$2S_2O_3'' + 2J = S_4O_6'' + 2J'.$$



Das Verschwinden der Jodfarbe kommt also darauf hinaus, daß die Jodmoleküle in Ionen übergeführt werden, indem sie zwei negative Ladungen von $2S_2O_3''$ übernehmen. Hierauf beruht eine Methode, um die Menge des freien Jods in einer Lösung zu bestimmen. Man läßt zu diesem Zweck eine Lösung von $Na_2S_2O_3$, deren Konzentration (Titer) bekannt ist, zu einem genau bestimmten Volumen der Jodlösung, welches mittels einer Pipette (Fig. 37) abgelassen ist, langsam tropfenweise zufließen. Die Farbe wird allmählich hell, schließlich erreicht man einen Punkt, wo die Flüssigkeit noch sehr wenig gefärbt ist und der Zusatz eines weiteren Tropfens völlige Entfärbung bewirkt; dieser Übergang läßt sich sehr scharf erkennen. Das freie Jod ist jetzt vollkommen verschwunden. Da nun nach der obigen Gleichung auf ein Atom Jod ein Molekül Thiosulfat verbraucht wird, kann man aus dem verbrauchten Thiosulfat den Jodgehalt der Lösung berechnen.

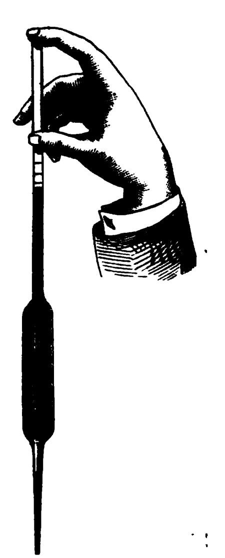


Fig. 37. Pipette.

Um die Berechnung einer solchen Bestimmung („Titration") möglichst einfach zu gestalten, „stellt" man die Thiosulfatlösung so „ein", daß sie einem Äquivalent Jod (= 127 g) entspricht, d. h. genau diese Menge entfärbt.

Unter einer „Normallösung" versteht man eine Lösung, welche das Grammäquivalent (23) in 1 Liter enthält. Häufig bedient man sich auch einer $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$ oder zweimal, dreimal u. s. w. normalen Lösung. Eine Normal-Salzsäure enthält 36·5 g HCl, eine normale Schwefelsäure 49 g H_2SO_4 (= $^1/_2$ Mol.), Normal-Jodlösung 127 g Jod pro Liter. Um eine solche Lösung zu bereiten, wägt man das Grammäquivalent genau ab und löst es in soviel Flüssigkeit, daß gerade 1 Liter resultiert. Jedoch läßt sich dies praktisch nicht immer so einfach erreichen; wenn nämlich die betreffende Substanz sich nicht genau, d. h. im Zustande absoluter Reinheit (100 $^0/_0$ig) z. B. frei von Feuchtigkeit, geringen Beimengungen u. s. w. zur Wägung bringen läßt. Letzteres gilt auch im vorliegenden Falle vom Natriumthiosulfat. Man muß dann ein indirektes Verfahren einschlagen, worüber Näheres in der analytischen Chemie mitgeteilt wird.

In vielen Fällen bezeichnet man eine Lösung zweckmäßig nicht nach ihrem Gehalt, sondern nach ihrem Wirkungswert gegenüber der Substanz, mit der man sie in Reaktion bringt. Unter einer normalen Thiosulfatlösung versteht man demnach eine solche, welche normal ist in Bezug auf Jod, d. h. 1 Äquivalent Jod (127 g) entfärbt. Dazu ist nach der obenstehenden Gleichung 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ erforderlich.

Um das Volumen der Thiosulfatlösung, welches bis zur Entfärbung verbraucht wird, bequem zu bestimmen, bedient man sich

einer **Bürette** (Fig. 38), d. h. eines Glasrohres, welches in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist und an seinem unteren Ende durch einen Glashahn oder ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn verschlossen ist. Um die Jodlösung zu titrieren, läßt man durch Öffnen des Hahnes die Thiosulfatlösung langsam, zuletzt tropfenweise und unter Umrühren hinzufließen.



Fig. 38. Bürette.

Beispiel: Auf 50 ccm einer Jodlösung, deren Stärke bestimmt werden soll, habe man 27·30 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Thiosulfatlösung verbraucht, um gerade Entfärbung zu bewirken. Gefragt wird, wieviel Gramm Jod 1 Liter dieser Lösung enthält.

1000 ccm $^1/_{10}$ normale Thiosulfatlösung (siehe oben) entfärben $^1/_{10}$ Äquivalent Jod (= 12·7 g); 27·3 ccm demnach $27 \cdot 3 \times \frac{12 \cdot 7}{1000}$ g Jod. Diese Menge ist in 50 ccm der zu untersuchenden Jodlösung enthalten; 1 Liter derselben enthält demnach $20 \cdot 27 \cdot 3 \cdot 12 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ = 6·8842 g Jod.

Verschiedene andere Stoffe, welche aus KJ Jod frei machen lassen sich dadurch bestimmen, daß man die Menge des abgeschiedenen Jods titriert. So kann man z. B. Chlor und Brom bestimmen, da diese aus KJ-Lösung die äquivalente Menge Jod frei machen.

Selen.

94. Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt; es erhielt seinen Namen von *σελήνη* (Mond), weil es große Ähnlichkeit mit dem kurz vorher entdeckten Element *Tellur* (genannt nach *tellus*, die Erde) zeigt. Es ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt jedoch stets nur in geringer Menge vor; außer in einigen seltenen Mineralien findet man es häufig im Pyrit. Wird solcher Pyrit für die Schwefelsäurefabrikation verwendet, so häuft sich das Selen im freien Zustand als rote schlammartige Masse, Selenschlamm, in den Bleikammern an; aus letzterem wird es meistens gewonnen.

Zu diesem Zweck wird der Selenschlamm mit Salpetersäure erhitzt, welche das Selen zu Selensäure H_2SeO_4 oxydiert; die so erhaltene Lösung wird zuerst mit Salzsäure gekocht, wodurch unter Chlorentwicklung selenige Säure H_2SeO_3 entsteht; letztere wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd zu Selen reduziert, welches sich in roten amorphen Flocken abscheidet.

Das Selen zeigt in vieler Hinsicht Analogie mit dem Schwefel, so unter anderm auch darin, daß es in verschiedenen allotropen Zuständen vorkommt. Man kennt eine amorphe rote Modifikation, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist; aus dieser Lösung scheidet es sich in dunkelroten durchsichtigen Kristallen vom Schmelzpunkt 170 — 180° ab; ferner kennt man das Selen noch im metallischen Zustand, Schmelzpunkt 217°. Diese Modifikation entsteht, wenn man amorphes Selen auf 97° erhitzt, wobei plötzlich eine ansehnliche Temperaturerhöhung erfolgt, oder wenn geschmolzenes Selen rasch auf 210° abgekühlt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten wird. In diesem metallischen Zustand ist das Selen metallglänzend, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Leiter der Elektrizität. Das Leitvermögen ist merkwürdigerweise sehr stark von der Intensität der Belichtung abhängig.

Der Siedepunkt des Selens liegt bei 680°. Wie beim Schwefel nimmt auch beim Selen die Dampfdichte mit steigender Temperatur ab, bis sie bei ca. 1400° konstant wird. Bei dieser Temperatur wird sie zu 81·5 (O = 16) gefunden, was einem Molekulargewicht von 163·0 entspricht. Da nun aus der Dampfdichte von Verbindungen des Selens für dieses das Atomgewicht 78·9 abgeleitet wird, kommt dieses Molekulargewicht der Formel Se_2 sehr nahe.

Selenwasserstoff H_2Se kann man direkt aus den Elementen erhalten, da sich diese bei 400° vereinigen; auch kann er analog wie Schwefelwasserstoff gewonnen werden, indem man Seleneisen FeSe mit Salzsäure zersetzt. Bei hoher Temperatur dissoziiert der Selenwasserstoff in seine Elemente. Er hat nur sehr schwach saure Eigenschaften und ist giftiger als Schwefelwasserstoff. Die Schwermetalle werden durch H_2Se aus ihren Lösungen als Selenide gefällt.

Eine wäßrige Lösung von H_2Se trübt sich beim Stehen durch Abscheidung von Se.

Chlorverbindungen des Selens sind zwei, Se_2Cl_2 und $SeCl_4$, bekannt; letzteres ist viel beständiger als die entsprechende Schwefelverbindung SCl_4 (75). Selentetrachlorid $SeCl_4$ ist nämlich fest und sublimiert unzersetzt; erst bei 200° beginnt es zu dissoziieren.

Selendioxyd SeO_2 ist das einzige bekannte Oxyd des Selens; es entsteht durch Verbrennen von Selen an der Luft, wobei sich ein höchst unangenehmer Geruch verbreitet, dieser ist jedoch nicht dem SeO_2 eigen, sondern rührt vermutlich von der Bildung einer

andern Sauerstoffverbindung des Selens her, die noch nicht isoliert worden ist. SeO_2 bildet lange weiße Nadeln, die bei 310° sublimieren.

Selendioxyd ist ein Säureanhydrid; löst man es in Wasser, so entsteht eine Säure, die selenige Säure H_2SeO_3, welche (im Gegensatz zu H_2SO_3) isoliert werden kann; sie kristallisiert in großen, farblosen Prismen; durch Erhitzen wird sie in H_2O und SeO_2 gespalten. Durch SO_2 oder durch Zinnchlorür wird sie zu freiem Se reduziert, welches sich in roten Flocken abscheidet:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung SeS Selensulfid, unlöslich in Schwefelammonium.

Leitet man Chlor in die Lösung der selenigen Säure oder setzt man Brom hinzu, so entsteht H_2SeO_4 Selensäure; im reinen Zustand ist dieselbe ein fester und kristallisierter Körper, der bei 58° schmilzt; die 95 %ige Lösung ist eine ölige Flüssigkeit, welche äußerlich der konzentrierten Schwefelsäure gleicht. Das Baryumsalz der Selensäure ist wie das der Schwefelsäure äußerst schwer löslich.

Durch Kochen mit Salzsäure wird die Selensäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert.

Tellur.

95. Tellur kommt nur selten vor; man kennt es im gediegenen Zustand oder an Gold oder Silber gebunden als Schrifterz; es wird hauptsächlich in Siebenbürgen und am Altai angetroffen. Im amorphen Zustand ist Tellur ein schwarzes Pulver; nach dem Schmelzen ist es jedoch silberweiß, metallglänzend und ein Leiter für Wärme und Elektrizität. Die Dampfdichte nimmt auch bei diesem Element mit steigender Temperatur ab und wird erst bei ca. 1400° konstant; sie entspricht dann einem Molekül Te_2.

Tellurwasserstoff TeH_2 entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurzink ZnTe. Er ist sehr giftig und leicht dissoziierbar; aus den Lösungen der Schwermetalle schlägt er die Tellurverbindungen derselben (Telluride) nieder.

Tellurdioxyd TeO_2 entsteht durch Verbrennen von Tellur an der Luft; es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Tellurige Säure H_2TeO_3 wird durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure erhalten; sie ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich beim Erwärmen in TeO_2 und H_2O.

Tellursäure H_2TeO_4 wird durch Schmelzen von Te oder TeO_2 mit Soda und Salpeter und Abscheidung der Säure aus dem gebildeten Tellurat dargestellt. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert die Verbindung $H_2TeO_4 + 2H_2O$, welche bei 100° ihr Kristallwasser verliert; die freie Tellursäure H_2TeO_4 bildet, so bereitet, ein weißes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Die Tellursäure besitzt nur schwach saure Eigenschaften.

Selen und Tellur verbinden sich beide mit Cyankalium, wenn sie zusammen mit diesem geschmolzen werden; es entstehen dabei KCNSe und KCNTe, welche der Verbindung KCNS entsprechen. Während jedoch Kaliumtellurcyanid durch den Sauerstoff der Luft direkt unter Abscheidung von Tellur zersetzt wird, ist Kaliumselencyanid beständiger und wird erst durch Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von Se zersetzt. Man hat hierin ein Mittel, Selen neben Tellur nachzuweisen und beide voneinander zu trennen.

Übersicht der Sauerstoffgruppe.

96. Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden wie die Halogene eine natürliche Gruppe, insofern nämlich, als ihre Verbindungstypen einander entsprechen, während ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht sich stufenweise verändern. Ihre Wasserstoffverbindungen besitzen die Formel RH_2, ihre Sauerstoffverbindungen und ihre Säuren RO_2, RO_3, H_2RO_3 und H_2RO_4; das Ozon kann hierbei — soweit es sich um diese Formeltypen handelt — mit SO_2 in Parallele gesetzt werden: $O \cdot O_2$ Ozon, $S \cdot O_2$ Schwefeldioxyd.

Nachstehende Tabelle zeigt die stufenweise Änderung der physikalischen Eigenschaften:

	O	S	Se	Te
Atomgewicht	16·00	32·06	79·07	127
Spez. Gewicht	1·124 (bei −181°)	1·95—2·07	4·2—4·8	6·2
Schmelzpunkt	—	114°·5	217°	452°
Siedepunkt	−181°·4	450°	680°	Weißglühhitze
Farbe	hellblau	gelb	rot	schwarz

Mit dem Steigen des Atomgewichtes steigen, wie man sieht, die Werte der physikalischen Konstanten; zugleich nähert sich das äußere Ansehen dem der Metalle; beim Tellur ist letzteres schon in sehr hohem Grade der Fall.

Die Zersetzlichkeit der Wasserstoffverbindungen nimmt vom Sauerstoff zum Tellur hin zu, die Stärke der Sauerstoffsäuren schnell ab; die Schwefelsäure gehört zu den stärksten, die Tellursäure zu den schwachen Säuren.

Endlich sei noch hervorgehoben, daß von allen diesen Elementen allotrope Modifikationen bekannt sind.



Thermochemie.

97. In **20** war davon die Rede, daß das Zustandekommen einer chemischen Verbindung oder ihre Zersetzung mit einer Wärmeentwicklung oder -absorption, mit einem kalorischen Effekt verknüpft ist. In sehr vielen Fällen ist dieser kalorische Effekt sorgfältig gemessen worden. Hierum haben sich vor allem BERTHELOT und THOMSEN große Verdienste erworben. Der Teil der Chemie, welcher sich speziell mit diesen kalorischen Effekten beschäftigt, heißt Thermochemie.

Der kalorische Effekt wird stets für molekulare Mengen der aufeinander einwirkenden Stoffe angegeben, da nur diese vom chemischen Gesichtspunkt aus miteinander vergleichbar sind. Wenn man daher sagt, daß die Bildungswärme des Wassers 69·0 Kalorien (Kilogramm-Kalorien) beträgt, so ist gemeint, daß diese Anzahl Kalorien bei der Verbindung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff entwickelt wird:

$$2H + O = H_2O + 69{\cdot}0\,\text{Kal.}$$

H und O bedeuten hier Grammatome. Bei der Angabe eines kalorischen Effekts muß gesagt werden, in welchem Aggregatzustand die aufeinander einwirkenden und die entstehenden Körper sich befinden, sofern dies nicht von selbst ersichtlich ist, weil auf die latente Schmelz- und Verdampfungswärme Rücksicht zu nehmen ist.

Der obenstehende Betrag von

$$2H + O - H_2O_{\text{flüssig}} = 69{\cdot}0\ \text{Kal.}$$

bezieht sich auf die Bildung von Wasser und seine Überführung in den flüssigen Zustand; er schließt also die Kondensationswärme mit ein. Da diese pro Gramm 0·536 Kal. beträgt, für die in der Gleichung stehenden 18 g daher 9·6 Kal., so ist der kalorische Effekt der Verbrennung von Wasserstoff zu gasförmigem Wasser von 100°:

$$2H + O = H_2O_{\text{gasförmig}} + 59{\cdot}4\,\text{Kal.}$$

Auch ob die Stoffe im gelösten oder festen Zustand zur Wirkung gelangen, ist auf den kalorischen Effekt von Einfluß, da das Lösen fast stets von einer Wärmeentwicklung oder -absorption begleitet ist. Wird z. B. Kochsalz NaCl gebildet durch Mischen verdünnter Lösungen von Natriumhydroxyd und Salzsäure (wie aq hinter der Formel der reagierenden Stoffe anzeigt), so ist der kalorische Effekt:

$$NaOH_{aq} + HCl_{aq} = NaCl_{aq} + H_2O + 13{\cdot}7\,\text{Kal.}$$

Stellt man jedoch Kochsalz so dar, daß man in eine verdünnte

Lösung von Natriumhydroxyd Salzsäuregas einleitet, so gilt die folgende Gleichung:

$$NaOH_{aq} + HCl_{gas} = NaCl_{aq} + H_2O + 31 \cdot 1 \text{ Kal.};$$

d. h. man erhält wieder 13·7 Kal., jedoch vermehrt um die Lösungswärme des Salzsäuregases in viel Wasser = 17·4.

Die Bildungswärme chemischer Verbindungen muß gleich ihrer Zersetzungswärme sein, aber entgegengesetztes Vorzeichen haben; denn wäre dies nicht der Fall, so würde, wenn man eine Verbindung erst entstehen und dann wieder sich zersetzen ließe, also zum Anfangszustand zurückgelangte, Wärme verloren oder gewonnen werden, was mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie in Widerspruch sein würde.

Es muß in vielen Fällen zwischen Wärme- und Energieentwicklung bei einer Reaktion unterschieden werden, nämlich überall, wo seitens der Umgebung positive oder negative Arbeit gegenüber dem System geleistet wird. Arbeit wird z. B. durch die Umgebung verrichtet, wenn die Reaktion unter Atmosphärendruck erfolgt und von einer Volumverminderung begleitet ist; in diesem Fall stellt sich die Wärmeentwicklung W als die Summe der Energieentwicklung E und der von außen geleisteten Arbeit A dar: $W = E + A$. Das Umgekehrte gilt für Reaktionen, die unter Volumvermehrung bei konstantem Druck erfolgen (A ist dann negativ, also $W = E - A$).

Der Unterschied, welcher für solche Fälle zwischen Energie- und Wärmeentwicklung besteht, ist nicht immer zu vernachlässigen, besonders dann nicht, wenn die Volumänderung Folge der Vermehrung oder Verminderung von Gasmolekülen ist. Dann wird die Differenz nicht unerheblich, ist jedoch dabei leicht zu berechnen. Die Wärmeentwicklung beträgt nämlich alsdann 0·6 Kal. mehr, als die Energieentwicklung für jedes gasförmige Mol, das bei der Reaktion verschwindet (d. h. mehr verschwindet, als Mole neu hinzukommen):

$$\text{Energieentwicklung } 2H + O - H_2O_{\text{flüssig}} = 69 \cdot 0 \text{ Kal.}$$

$$\text{Wärmeentwicklung } 2H + O - H_2O_{\text{flüssig}} = 69 \cdot 9 \text{ Kal.}$$

Differenz + 0·9 Kal., weil $1^1/_2$ gasförmige Mole verschwinden.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei der Entstehung der meisten Verbindungen Wärme entwickelt, daß in manchen Fällen aber auch Wärme absorbiert wird. Chemische Vorgänge der ersteren Art heißen exotherme, die der zweiten endotherme Reaktionen. Ein Beispiel der zweiten Art ist die Bildung des Chlormonoxyds:

$$2Cl + O = Cl_2O_{\text{gasf.}} - 15 \cdot 1 \text{ Kal.}$$

98. Für die Bestimmung des kalorischen Effekts sind verschiedene Methoden in Gebrauch. Im allgemeinen sind nur solche Vorgänge für thermochemische Messungen geeignet, welche schnell und vollständig verlaufen. Für die Messung des kalorischen Effekts bei Flüssigkeiten oder Lösungen, so für die Bestimmung der Neutralisationswärme von Säuren und Basen, der Lösungs- oder Verdünnungswärme u. s. w., bedient man sich meistens des gewöhnlichen Kalorimeters, wie es in der Physik für das

Mischungsverfahren benutzt wird, wobei zur Erzielung genauer Resultate die gleichen Vorsichtsmaßregeln wie dort zu beobachten sind.

Die Verbrennungswärme eines Stoffes wird meistens mittels der kalorimetrischen Bombe von Berthelot bestimmt. Letztere wird hauptsächlich für organische Verbindungen benutzt.

99. Das Gesetz von Hess. *Der gesamte kalorische Effekt (die gesamte Energieentwicklung), welcher bei dem Übergang eines chemischen Systems in ein andres auftritt, ist unabhängig von den durchlaufenen Zwischenzuständen.*

Dieses 1840 von Hess aufgestellte Gesetz wird durch das Prinzip von der Erhaltung der Energie, welches erst später gefunden wurde, bestätigt. Würde das Gesetz nicht richtig sein, so müßte bei dem Übergang eines Systems in ein andres und darauf folgender Rückverwandlung in den Anfangszustand Arbeit gewonnen oder verloren werden, was dem genannten Prinzip widerspricht. Einige Beispiele mögen dieses Gesetz näher beleuchten.

a) Eine verdünnte Lösung von Natriumsulfat läßt sich aus Natriumhydroxyd, Schwefelsäure und Wasser auf verschiedene Weise bereiten. Man kann 2NaOH in verdünnter Lösung direkt mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringen, oder erst ein Mol NaOH mit der Säure zusammengeben und danach das zweite hinzufügen. Dem entsprechend erhält man die folgenden kalorischen Effekte:

1) $$2NaOH + H_2SO_{4aq} - Na_2SO_{4aq} - 2H_2O = 31 \cdot 4.$$

2) $$\begin{cases} NaOH_{aq} + H_2SO_{4aq} - NaHSO_{4aq} - H_2O = 14 \cdot 75 \\ NaOH_{aq} + NaHSO_{4aq} - Na_2SO_{4aq} - H_2O = 16 \cdot 65 \end{cases}$$

Summa $31 \cdot 4.$

b) Aus Ammoniak, Chlorwasserstoff und Wasser kann man eine verdünnte Lösung von Chlorammonium NH_4Cl bereiten, indem man entweder trocknes Ammoniakgas mit trocknem Chlorwasserstoff zusammenbringt und das gebildete NH_4Cl in Wasser löst, oder indem man erst Ammoniak und Chlorwasserstoff jedes für sich in Wasser löst und die Lösungen vermischt. Im ersteren Fall gelten die Gleichungen:

$$NH_{3\,gasf.} + HCl_{gasf.} - NH_4Cl_{fest} = 42 \cdot 6$$
$$NH_4Cl_{fest} + aq - NH_4Cl_{aq} = 4 \cdot 0$$

$38 \cdot 6$ Kal.

Im zweiten Fall ist der kalorische Effekt:

$$NH_3 + aq - NH_{3aq} = 8 \cdot 82$$
$$HCl + aq - HCl_{aq} = 17 \cdot 13$$
$$NH_{3aq} + HCl_{aq} - NH_4Cl_{aq} = 12 \cdot 45$$

Summa $38 \cdot 40$ Kal.

Der Endeffekt ist also innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Fällen gleich.

Auf Grund des Gesetzes von Hess ist die Bestimmung des kalorischen Effektes auch bei manchen Reaktionen möglich, welche sich nicht direkt darstellen lassen oder für kalorimetrische Messungen nicht geeignet sind. Im allgemeinen geschieht dies so, daß man eine Reihe von Prozessen, bei welchen die Reaktion eine Rolle spielt, thermochemisch mißt, und zum Schluß den kalorischen Effekt der Reaktion als einzige Unbekannte berechnet, wie in den untenstehenden Beispielen näher auseinandergesetzt ist.

Gesetzt, man wollte die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes bestimmen. Diese Verbindung läßt sich zwar direkt aus ihren Elementen darstellen (72), aber nur auf eine Weise, welche zur thermochemischen Untersuchung unbrauchbar ist. Wir gehen nun aus von dem System H, S, O und denken uns damit folgende Prozesse durchgeführt: 1) Wasserstoff und Schwefel werden zu Wasser und Schwefeldioxyd verbrannt; 2) Wasserstoff und Schwefel werden verbunden und der gebildete H_2S wird zu H_2O und SO_2 verbrannt. Da wir in beiden Fällen von demselben System ausgegangen und damit zu demselben Endzustand gelangt sind, muß zufolge dem Hessschen Gesetz der kalorische Effekt gleich sein.

Wir haben daher:

Verbrennungswärme v. H + Verbrw. von S =
Bildungswärme von H_2S + Verbrw. von H_2S:

$$(2H + O - H_2O) + (S + 2O - SO_2)$$
$$= (2H + S - H_2S) + (H_2S + 3O - SO_2 - H_2O).$$
$$69 \cdot 0 + 69 \cdot 26 = x + 133 \cdot 46.$$

Folglich:

$$x = (S + 2H - H_2S) = 4 \cdot 8.$$

Etwas komplizierter ist die Aufgabe, die Bildungswärme der unterchlorigen Säure zu bestimmen, also einer Verbindung, die direkt aus den Elementen nicht darzustellen ist. Man kann dieselbe in folgender Weise berechnen. Wenn man eine Lösung dieser Säure mit Jodwasserstoffsäure vermischt, so zersetzt sie sich nach folgender Gleichung:

$$HOCl_{aq} + 2HJ_{aq} = 2J + HCl_{aq} + H_2O + 50 \cdot 41 \text{ Kal.}$$

Diese Wärmeentwicklung ist die algebraische Summe der folgenden kalorischen Effekte: 1) Zersetzung von $HOCl_{aq}$, Unbekannte; 2) Zersetzung von $2HJ_{aq} = -26 \cdot 34$; 3) Bildung von $HCl_{aq} = 39 \cdot 4$; 4) Bildung von Wasser $= 69 \cdot 0$.

Die Gleichung wird daher:

$$-x - 26 \cdot 34 + 39 \cdot 4 + 69 \cdot 0 = 50 \cdot 41,$$

woraus:

$$x = +31 \cdot 65 \text{ Kal.}$$

100. Man muß bei solchen Angaben über Bildungs- und Zersetzungswärme im Auge behalten, daß die erhaltenen Ziffern nicht die bei der Verbindung der Atome zum Molekül auftretenden Wärmemengen angeben, sondern stets die Zersetzungswärmen der Moleküle der Elemente (d. h. die zur Zerlegung dieser Moleküle in Atome erforderlichen Wärmemengen) darin mit einbegriffen sind. Wenn z. B. Chlorwasserstoffgas aus Wasserstoff und Chlor entsteht, werden 22·0 Kal. entwickelt. Der kalorische Effekt setzt sich jedoch zusammen aus den Zersetzungswärmen von je einem Mol Wasserstoff und Chlor und der Bildungswärme von 2 Molen HCl. Was man mißt, ist die gesamte kalorische Differenz zwischen dem anfänglichen System $H_2 + Cl_2$ und dem daraus entstehenden 2 HCl. Auch bei der indirekten Bestimmung einer Bildungswärme mit Hülfe des Hessschen Gesetzes schließt der berechnete kalorische Effekt die Zersetzungswärme der Moleküle der Elemente ein. Bei der Bestimmung der Bildungswärme von Schwefelwasserstoff z. B. auf die oben angegebene Weise setzt sich der kalorische Effekt der Verbrennung dieses Gases aus den folgenden Teilen zusammen:

$$2(2H + S - H_2S) + 3(2O - O_2) = 2SO_2 + 2H_2O + p \text{ Kal.}$$

Die Verbrennung des Wasserstoffes aus:

$$2(2H - H_2) + (2O - O_2) = 2H_2O + q \text{ Kal.},$$

die des Schwefels aus:

$$(2S - S_2) + 2(2O - O_2) = 2SO_2 + r \text{ Kal.},$$

worin $(2O - O_2)$ u. s. w. die Zersetzungswärme der Moleküle der Elemente bedeutet.

Die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes ist $r + q - p$. Leitet man diesen Wert aus den obigen Gleichungen ab, so ergibt sich:

$$r + q - p = (2S - S_2) + 2(2H - H_2) - 2(2H + S - H_2S),$$

woraus hervorgeht, daß die Zersetzungswärmen der Schwefel- und der Wasserstoffmoleküle in der gefundenen Bildungswärme mit enthalten sind.

101. Die Erfahrung hat gezeigt, daß chemische Prozesse, deren Verlauf exotherm ist, gewöhnlich eintreten, während Prozesse, welche endotherm verlaufen müßten, in den meisten Fällen ausbleiben. Man hat hierin häufig ein brauchbares Mittel, um den Verlauf einer Reaktion vorherzusagen. Die Bildung von Wasser oder Chlorwasserstoff ist von einer ansehnlichen Wärmeentwicklung begleitet; die von Chlormonoxyd Cl_2O ist dagegen endotherm; in der Tat kann dieser Körper nicht direkt aus den Elementen erhalten werden, Wasser und HCl dagegen wohl. Jod wird aus den Metalljodiden durch Chlor verdrängt, indem sich Chloride bilden und Jod frei wird; in der Tat ist

$$KJ + Cl = KCl + J + 25 \cdot 5 \text{ Kal.}$$

Umgekehrt kann Jod jedoch aus Chlorkalium kein Chlor frei machen, weil dieser Vorgang 25·5 Kal. verbrauchen würde. Beispiele von Reaktionen, welche, wo mehrere Arten des Verlaufes denkbar erscheinen, so verlaufen, daß Wärme entwickelt wird, ließen sich noch viele anführen.

Man hat daher geglaubt, daß man die bei einer Reaktion auftretende Wärme als ein Maß der dabei abgesättigten Affinität ansehen dürfe; aus der Thermodynamik geht jedoch hervor, daß dies nicht richtig ist. Die Anwendung thermodynamischer Betrachtungen überhaupt hat hier und in vielen andern damit zusammenhängenden Fragen zu einer klareren Auffassung geführt. Eine solche Anwendung haben wir schon in der Gibbsschen Phasenlehre kennen gelernt; auf ihre Bedeutung werden wir noch manchmal hinweisen müssen.

102. Eine andre wichtige Anwendung der Thermodynamik findet ihren Ausdruck in der

Regel von Le Chatelier.

Jedes System, welches in physikalischem oder chemischem Gleichgewicht ist, erleidet durch die Veränderung von einem seiner Gleichgewichtsfaktoren eine Veränderung in dem Sinne, daß sie, wenn diese letzte Veränderung primär erfolgte, die Veränderung des betreffenden Gleichgewichtsfaktors im entgegengesetzten Sinne bewirken würde.

Diese Regel, welche Le Chatelier das Prinzip von dem Widerstand der Rückwirkung gegen die Wirkung genannt hat, bietet ein bequemes Mittel, um vorauszusagen, in welchem Sinne eine Reaktion in manchen Fällen erfolgen wird.

An einigen Beispielen soll ihre Bedeutung erklärt werden:

1) Bringt man ein System von Wasser und Eis unter erhöhten Druck, so tritt Schmelzen von Eis ein; also derjenige Prozeß, welcher mit Kontraktion verbunden ist: denn durch diese Kontraktion verringert das System den auf demselben lastenden Druck.

2) Monokliner Schwefel beim Übergangspunkt (der Gleichgewichtstemperatur, welche zum gewöhnlichen Druck gehört) zusammengepreßt, geht in rhombischen Schwefel über, da dieser Vorgang mit Volumverminderung verknüpft ist; auch hier Verringerung des Druckes durch die eintretende Reaktion.

3) Beim Verdünnen einer Lösung nimmt der osmotische Druck nach dem Boyle'schen Gesetze ab; bei der Lösung eines Elektro-



lyten wird Verdünnung weitere Dissoziation zur Folge haben, da dieser Prozeß an sich den osmotischen Druck erhöht.

4) Je mehr eine Flüssigkeit erhitzt wird, desto mehr Dampf bildet sich. Die Verdampfung verbraucht Wärme und wirkt somit der Wärmezufuhr entgegen.

5) Bei teilweise dissoziiertem N_2O_4 drängt Druckerhöhung die Dissoziation zurück und vermehrt Druckverminderung dieselbe; denn der erstgenannte Prozeß gibt von sich aus Druckerniedrigung, der andre Druckerhöhung.

103. Ein Spezialfall der Regel ist van't Hoffs, in unabhängiger Weise aus der Thermodynamik abgeleitetes Prinzip des beweglichen Gleichgewichts:

Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systeme) verschiebt sich bei konstantem Druck durch eine Temperatur$\frac{\text{erniedrigung}}{\text{erhöhung}}$ nach demjenigen der zwei Systeme, durch dessen Bildung Wärme $\frac{\text{entwickelt}}{\text{absorbiert}}$ wird.

Ein paar Beispiele werden dies näher erläutern können:

1) Über den Übergangspunkt erhitzt, wird rhombischer Schwefel monoklin, da bei diesem Übergang Wärme absorbiert wird; unterhalb dieser Temperatur erfolgt der umgekehrte Übergang. (Bei allem gewöhnlicher Druck vorausgesetzt.) Die Reaktion wirkt der von außen bewirkten Temperaturänderung entgegen.

2) Von einem Salz, dessen Lösungswärme negativ ist, geht durch Temperaturerhöhung mehr in Lösung (Salpeter); ist seine Lösungswärme positiv, so fällt es bei Temperaturerhöhung aus seiner gesättigten Lösung aus (**235**).

104. Noch eine andere Folgerung aus der Thermodynamik ist bemerkenswert. Ohne näher darauf einzugehen, wollen wir hervorheben, daß sie ein ganz allgemeines Mittel liefert, um zu bestimmen, ob eine Reaktion möglich ist oder nicht. Gleichwohl macht sie noch nicht nötig, daß diejenige Reaktion, welche möglich ist, auch wirklich erfolgt. Nun liegt die Vermutung sehr nahe, daß, wo Reaktionen, welche möglich sein sollten, nicht eintreten, Umstände vorliegen, welche bei der Anwendung der Thermodynamik außer Rechnung gelassen wurden und die das wirkliche Eintreten der Reaktion verhindern. Solche Umstände kann man zusammenfassend passive Widerstände nennen. Sie können etwa in kapillaren Wirkungen, mechanischen Widerständen, Reibung u. s. w. bestehen. Diese passiven Widerstände können zuweilen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich

hemmen, besonders bei niedrigen Temperaturen. Wir lernten bereits ein Beispiel dieser Art kennen in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff (12). Ferner hat PICTET gezeigt, daß Natrium, welches bei gewöhnlicher Temperatur auf Alkohol ziemlich heftig einwirkt, bei -80^{0} ruhig darauf schwimmt, ohne daß irgend welche Reaktion bemerkbar ist. Selbst konzentrierte Salzsäure und Natrium reagieren bei sehr starker Abkühlung nicht miteinander, oder wenigstens nur sehr langsam. Im allgemeinen zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten um so kleiner sind, je niedriger die Temperatur ist. Dem ist es zuzuschreiben, daß häufig, wenn in einem System nach der Thermodynamik die eine oder die andere Reaktion möglich ist, diese Reaktion nicht (d. h. nicht mit meßbarer Geschwindigkeit) erfolgt.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur läßt sich allgemein so formulieren, daß, wenn diese in arithmetischer Reihe steigt, jene in geometrischer Reihe zunimmt. Die Erfahrung hat weiter gezeigt, daß für eine Zunahme der Temperatur um 10^{0} ziemlich allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit auf das zwei- bis dreifache kommt.

Man kann sich leicht klar machen, welche außerordentlich wichtige Rolle die obengenannten passiven Widerstände in der Natur spielen. Wären sie nicht vorhanden, so würden die Verbrennungen, die Oxydation der Metalle u. a. auch bei der gewöhnlichen Temperatur unsrer Umgebung eintreten, d. h. es würde alles Brennbare auch wirklich verbrennen, so daß alles tierische und pflanzliche Leben auf dem Erdball unmöglich wäre.

Stickstoff.

105. Dieses Element kommt im freien Zustand in der Luft vor, welche ca. $80^{0}/_{0}$ Stickstoff und $20^{0}/_{0}$ Sauerstoff enthält. In gebundenem Zustand ist es in den salpetersauren Salzen, so z. B. im Chilisalpeter ($NaNO_3$) enthalten, ferner in den Eiweißstoffen, welche einen wichtigen Bestandteil des tierischen und pflanzlichen Organismus ausmachen.

Der Stickstoff läßt sich leicht aus der atmosphärischen Luft isolieren, indem man aus letzterer den Sauerstoff wegnimmt. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Phosphor bindet beim Verbrennen an der Luft den Sauerstoff in der Form von P_2O_5 und

das übrigbleibende Gas ist — von geringen Beimengungen abgesehen (**110**) — Stickstoff. Man kann ferner Luft über erhitztes Kupferpulver leiten, wodurch Kupferoxyd entsteht und Stickstoff übrig bleibt.

Da der Sauerstoff der Luft hierbei alles Kupfer sehr bald in CuO umwandelt, läßt sich auf diese Weise natürlich nur eine beschränkte Menge Stickstoff mittels einer bestimmten Menge Kupferpulver erhalten. Man kann jedoch, wenn man die Luft zuerst durch Ammoniakwasser leitet, den Prozeß mit derselben Kupfermenge immer weiter fortsetzen, weil der Wasserstoff des Ammoniaks NH_3 das gebildete Kupferoxyd wieder reduziert.

Kupfer vermag auch bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft zu binden, wenn man es mit einer Lösung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in Berührung bringt. Ebenso verbindet sich feuchter Phosphor bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, so daß Luft, welche einige Minuten mit Phosphorstücken in Berührung gewesen ist, ihren Sauerstoffgehalt verloren hat. Auch durch eine alkalische Pyrogallollösung wird der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gebunden. Man macht von diesen Reaktionen in der Gasanalyse Gebrauch.

106. Durch direkte Zersetzung einiger Stickstoffverbindungen wird der Stickstoff rein gewonnen; so besonders durch Erhitzen einer konzentrierten Lösung von Ammoniumnitrit:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Wenn der Lösung von Ammoniumnitrat ein wenig Ammoniak zugesetzt wird, erfolgt die Stickstoffentwicklung viel träger; dagegen wird sie durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure sehr beschleunigt. Dies läßt sich so erklären: Es liegt Grund (**239**) vor, in der Lösung von NH_4NO_2 die Gegenwart von geringen Mengen freien Ammoniaks und freier salpetriger Säure anzunehmen. Da nun ein Zusatz von Schwefelsäure beschleunigend wirkt, wobei also HNO_2 in Freiheit gesetzt wird, ist es wahrscheinlich, daß auch in einer Lösung, die nur das Salz enthält, die geringe Menge freier Säure die Zersetzung bewirkt. Dieser Schluß findet eine Stütze darin, daß durch einen Zusatz von NH_3 die Stickstoffentwicklung verlangsamt wird, da dieses ja die freie HNO_2 wegnimmt.

Auch durch Erhitzen von Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$ (oder bequemer eines Gemenges von NH_4Cl und Kaliumbichromat) entsteht unter heftiger Reaktion freier Stickstoff:

$$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl = N_2 + Cr_2O_3 + 2KCl + 4H_2O.$$

Ein Beispiel der Gewinnung von Stickstoff durch indirekte

Zersetzung seiner Verbindungen ist die Reduktion von Stickoxyden durch erhitztes Kupfer:

$$2NO + 2Cu = N_2 + 2CuO.$$

Physikalische Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas; sein spez. Gewicht bezogen auf Luft ist 0·9682, seine Dichte gegen Wasserstoff demnach 13·93. 1 Liter Stickstoff wiegt 1·2521 bei 0° und 760 mm. Er gehört zu den am schwierigsten zu kondensierenden Gasen; seine kritische Temperatur liegt bei — 146°, sein Siedepunkt bei — 194°; er ist fest bei — 214°. In Wasser ist er nur wenig löslich, weniger als Sauerstoff.

Chemische Eigenschaften. Der Stickstoff ist nach seinem chemischen Charakter sehr indifferent; d. h. er verbindet sich mit keinem Element bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei höherer Temperatur nur mit wenigen. Bor, Silicium, Titan, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Chrom und auch einige seltene Elemente verbinden sich bei Glühhitze direkt mit dem Stickstoff zu Nitrüren; das Magnesiumnitrür hat die Formel Mg_3N_2. Mit Sauerstoff kann sich Stickstoff unter dem Einfluß von Induktionsfunken direkt vereinigen (es entsteht dadurch rotbraunes NO_2); ebenso mit Wasserstoff. Bringt man in ein Rohr über Quecksilber ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, sowie einen Tropfen konzentrierte Salzsäure, so sieht man beim Durchschlagen der Induktionsfunken Nebel von Chlorammonium NH_4Cl entstehen, da Stickstoff und Wasserstoff NH_3 bilden. Die beiden letztgenannten Reaktionen und die Tatsache, daß der Stickstoff die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, dienen zur Erkennung des gasförmigen Stickstoffes.

Das Molekül des Stickstoffes besteht aus 2 Atomen, was in ganz analoger Weise wie beim Sauerstoff und andern gasförmigen Elementen nachgewiesen worden ist.

Die atmosphärische Luft.

107. Die atmosphärische Luft wurde bis zum Ende des achtzehnten Jahrhunderts für ein Element gehalten; erst durch die Untersuchungen von Priestley und von Lavoisier hat sich herausgestellt, daß sie ein zusammengesetzter Stoff ist. Die richtige Erklärung der Verbrennungserscheinungen hat zu dieser Entdeckung geführt.

Vor Lavoisier glaubte man, daß alle brennbaren oder sich oxydierenden Körper einen gemeinsamen Bestandteil, das Phlogiston, besäßen. Die

Verbrennung eines Körpers beruhte nach dieser von STAHL (1660—1734) aufgestellten Theorie auf dem Entweichen von Phlogiston; erfolgt dieselbe sehr heftig, so entsteht eine Feuererscheinung. Je brennbarer ein Stoff ist, um so größer sollte die Menge Phlogiston sein, die er enthält. Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff galten demnach als sehr phlogistonreiche Stoffe.

Bezüglich der eigentlichen Natur dieses Phlogistons gingen die Meinungen weit auseinander. Verschiedene Male wurden Versuche angestellt, dasselbe zu isolieren. Einige Zeit glaubte man, nach dem Vorgang von CAVENDISH, daß der Wasserstoff reines Phlogiston sei.

Phlogistonreiche Körper können dasselbe auf andere, die es nicht besitzen oder arm daran sind, übertragen. Die Metalle z. B. sind Stoffe, welche einen bestimmten Gehalt an Phlogiston besitzen, den sie beim Erhitzen an der Luft abgeben; sie werden dadurch in Metallkalke (= Oxyde) verwandelt, die kein Phlogiston mehr enthalten. Wird ein solcher Metallkalk jedoch mit Kohlenstoff oder Wasserstoff erhitzt, so nimmt er aus diesen Stoffen Phlogiston auf und geht dadurch wieder in Metall über. Die Tatsache, daß Schwefel, Phosphor oder überhaupt brennbare Substanzen in einem geschlossenen Luftvolumen bald aufhören zu brennen, wurde so erklärt, daß die Luft dann mit Phlogiston gesättigt sei, so daß dies nicht mehr aus den brennenden Körpern entweichen könne.

Man sieht hieraus, daß diese Theorie viele Erscheinungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus betrachten lehrte; sie hat der Chemie zweifellos wichtige Dienste geleistet.

Solange man die Verbrennungseigenschaften so auffaßte, lag keine Veranlassung vor, an der elementaren Natur der Luft zu zweifeln; denn man glaubte ja, daß die Körper bei der Verbrennung etwas abgäben, während wir jetzt wissen, daß umgekehrt dabei aus der Luft etwas aufgenommen wird. Nachdem experimentell festgestellt war, daß bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme stattfindet, mußte die Phlogistontheorie, welche davon keine Rechenschaft zu geben vermag, fallen; LAVOISIERS Verdienst ist es, die Bedeutung dieser Tatsache erkannt und zur allgemeinen Anerkennung gebracht zu haben. Am 1. August 1774 hatte PRIESTLEY den Sauerstoff entdeckt, welchen er selbst als völlig von Phlogiston befreite („dephlogistisierte") Luft ansah;[1] LAVOISIER erkannte in diesem Stoff das für jede Verbrennung und Oxydation nötige Prinzip. Es war jetzt nur noch ein Schritt nötig, um einzusehen, daß die Luft kein Element sei, sondern neben dem Sauerstoff noch ein anderes Gas enthält, welches die Verbrennung nicht unterhalten kann. Dies hatten bereits PRIESTLEY und SCHEELE experimentell festgestellt. Der Versuch, durch den LAVOISIER dies bewies, ist bereits in 9 beschrieben. Indem er die Menge Stickstoff maß, welche nach der Wegnahme des Sauerstoffes durch erhitztes Quecksilber übrig blieb, bestimmte er auch die Zusammensetzung der Luft ziemlich genau.

108. *Bestandteile der atmosphärischen Luft.* Außer Sauerstoff und Stickstoff enthält die Luft noch Wasserstoff (0·02 %), Argon und die andern in 110 aufgeführten Elemente; mehr oder weniger beträcht-

[1] Aus den 1892 von NORDENSKIÖLD publizierten Laboratoriumsnotizen und Briefen SCHEELES geht hervor, daß dieser den Sauerstoff eher als PRIESTLEY gekannt hat; er nannte ihn „Feuerluft". Jedoch ist er ebensowenig wie PRIESTLEY durch diese Entdeckung zur richtigen Erklärung der Verbrennungsprozesse gelangt.

liche Mengen Wasserdampf, Kohlendioxyd (im Mittel 0·04 % mit nur geringen Abweichungen von diesem Mittel), Ammoniak, Ozon und vielleicht auch Wasserstoffsuperoxyd, letztere drei nur in äußerst geringer Menge. Als zufällige Bestandteile (z. B. in der Nachbarschaft von Vulkanen) finden sich Schwefeldioxyd und andere Gase. Die niederen Luftschichten enthalten stets auch schwebende Stoffteilchen, Mikroben u. s. w.

Analyse der Luft. Das Mengenverhältnis von Sauerstoff und Stickstoff in sorgfältig getrockneter und von Kohlendioxyd u. s. w. befreiter Luft ist wiederholt mit großer Sorgfalt bestimmt worden. Nach der Methode von Dumas und Boussingault geschieht dies in folgender Weise:

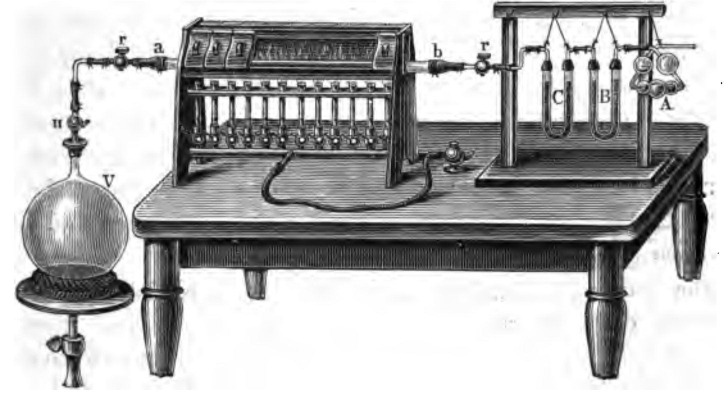


Fig. 39. Luftanalyse.

Der Ballon *V* (Fig. 38) ist luftleer gepumpt und mit dem Rohr *ab* verbunden, welches mit Kupferspänen beschickt ist und in einem Ofen erhitzt wird. Auch dieses Rohr wird evakuiert. Das Ende *b* desselben ist mit den Apparaten *C, B, A* verbunden, welche die eintretende Luft von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreien sollen. Der luftleere Ballon *V* ist zuvor sorgfältig gewogen. Durch vorsichtiges Öffnen der Hähne *u* und *r* wurde ein langsamer Luftstrom durch das Rohr *a b* in den Ballon eingeführt, wobei das Kupfer den Sauerstoff absorbiert. Durch Wägen des Rohres vor und nach dem Versuch ist alsdann die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes bestimmt worden, durch Zurückwägen des Ballons die Menge Stickstoff, welche dieser enthielt; so ergab sich das Verhältnis des Stickstoffes zum Sauerstoff in der Luft.

Eine andere Methode ist die eudiometrische. Hierbei wird ein bekanntes Volumen Luft mit einem bekannten Volumen reinen Wasserstoffes gemischt (erhalten durch Elektrolyse von Wasser).

Durch dies Gemisch läßt man einen elektrischen Funken schlagen, wodurch Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, welches sich an den Wänden des Apparates kondensiert. Da 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser sich verbinden, so ist $^1/_3$ des verschwundenen Volumens Sauerstoff gewesen.

109. Durch diese und andere Untersuchungsmethoden hat man gefunden, daß die Zusammensetzung der Luft nahezu konstant ist; an allen Orten der Erde und auch in den höchsten Schichten, welche man mit dem Luftballon erreicht hat, besteht sie:
dem Volumen nach aus 20·81 °/₀ Sauerstoff und 79·19 °/₀ Stickstoff,
„ Gewicht „ „ 23·01 „ „ „ 76·99 „ „

Die beobachteten Abweichungen von diesem Verhältnis betragen kaum ± 0·1 %. Auch zu verschiedenen Zeiten hat man dieselbe Zusammensetzung gefunden; unsere gegenwärtigen Analysen stimmen mit denen von Dumas und Boussingault aus dem Jahre 1841 überein.

Dieses Resultat scheint auf den ersten Blick überraschend, weil fortgesetzt Sauerstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre verschwinden und wieder dahin zurückkehren und es keineswegs sicher, ja sogar eher unwahrscheinlich ist, daß die weggenommenen und zurückkehrenden Volumina gleich sind.

Der Sauerstoff macht nämlich folgenden Kreislauf: Der freie Sauerstoff dient zu allen möglichen Oxydationen und zwar wohl hauptsächlich für die Atmung der Tiere und Pflanzen sowie zur Verbrennung von Brennstoffen; dabei entsteht Kohlendioxyd. Dieses Kohlendioxyd wird von den Pflanzen für ihren Assimilationsprozeß verbraucht, wodurch der Sauerstoff desselben wieder in die Atmosphäre zurückwandert; es wird also von der Intensität dieses Prozesses abhängen, ob ebensoviel Sauerstoff in die Luft zurückgelangt, als zuvor zur Bildung von CO_2 verbraucht ist. Der Sauerstoff, der zu anderweitigen Oxydationen gedient hat, kehrt nicht wieder in die Atmosphäre zurück.

Auch der Stickstoff macht einen Kreislauf durch. Der meiste Stickstoff, welcher in Form organischer Verbindungen im Tier- und Pflanzenkörper vorkommt, bleibt nach deren Absterben in gebundenem Zustand als Ammoniak, Salpetersäure u. s. w. zurück. Bei Verwesungsprozessen wird der gebundene Stickstoff teilweise, beim Verbrennen von Pflanzen- und Tierresten völlig in Freiheit gesetzt. Dem steht gegenüber, daß einige Pflanzen, die Leguminosen, durch Symbiose mit Bakterien direkt freien Stickstoff aus der Luft zu binden vermögen, daß bei Gewittern etwas Stickstoff sich mit Sauerstoff verbindet, daß ferner durch stille elektrische Entladung, wie

sie häufig zwischen den Wolken und der Erde vorkommen muß, der Stickstoff Verbindungen eingehen kann u. s. w. Auch hier erhebt sich die Frage, ob Gewinn und Verlust der Atmosphäre an Stickstoff einander die Wage halten.

Aus dem Vorstehenden erkennt man zur Genüge, daß es ein Zufall sein müßte, wenn der Luft genau so viel Sauerstoff und Stickstoff entzogen werden würde, wie dahin zurückwandert. Ungefähr mag wohl Kompensation stattfinden; aber auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, würde sich die Zusammensetzung der Luft auch in Jahrhunderten wegen ihrer enormen Menge nur wenig ändern können.

Durch folgende Rechnung kann man sich hiervon überzeugen. Der normale Luftdruck beträgt 760 mm Quecksilber; derselbe wird ausgeübt von dem Gewicht der Luft und dem in dieser enthaltenen Wasserdampf. Gesetzt, der Druck der letzteren betrage im Mittel 10 mm, so bleiben für den Druck der Luft selbst 750 mm über; d. h. das Gewicht der Luft beträgt soviel, wie das einer Quecksilberschicht von 750 mm Dicke, welche die ganze Erdoberfläche bedecken würde. Dieses Gewicht berechnet sich folgendermaßen: Der Inhalt einer Kugelschale beträgt, wenn der Radius der inneren Kugel R, die Dicke der Kugelschale r ist, $4\pi R^2 r$. Der Erdradius (R) ist im Mittel 6 370 248 m; r ist 0·75 m, daraus folgt mit Berücksichtigung des spez. Gewichtes des Quecksilbers 13·59 für das gesuchte Gewicht $5 \cdot 2 \times 10^{18}$ kg, oder 5·2 Trillionen Kilogramm; da 1 m³ Luft bei 0° und 760 mm Druck 1·2932 kg wiegt, repräsentiert dies Gewicht ein Gasvolumen (bei 0° und 760 mm) von $4 \cdot 10^{18}$ m³ oder an Sauerstoff von $\frac{1}{5} \times 10^{18} = 8 \times 10^{17}$ m³. Gegenüber diesen Massen ist die Sauerstoffmenge, welche der Luft durch Atmung, Verbrennung u. s. w. entzogen wird, sehr gering. Ein erwachsener Mensch verbraucht in 24 Stunden ca. 600 Liter Sauerstoff, in 1 Jahre also 219000 Liter oder 219 m³. Nun leben auf der Erde nicht ganz $1500 \cdot 10^6$ Menschen; diese benötigen daher in 1 Jahre $328 \cdot 5 . 10^9$ m³ Sauerstoff. Man nehme ferner an, was sicher sehr hoch gegriffen ist, daß der totale Sauerstoffverbrauch zehnmal soviel beträgt, als für die Atmung aller Menschen nötig ist, so würden per Jahr aus der Atmosphäre $328 \cdot 5 \times 10^{10}$ m³ d. h. der 416×10^{-6}. Teil der gesamten Menge verbraucht werden. Daß dies relativ sehr wenig ist, zeigt folgende Überlegung noch deutlicher. 0·1% des gesamten vorhandenen Sauerstoffes wäre 8×10^{14} m³. Bei dem oben berechneten jährlichen Verbrauch (also ohne Kompensation anzunehmen) würde diese Menge den Sauerstoffbedarf für etwa 244 Jahre decken. Da nun überdies eine beträchtliche Sauerstoffzufuhr durch den Assimilationsprozeß der Pflanzen stattfindet, so können Änderungen im Sauerstoffgehalt der Luft mittels unsrer analytischen Hülfsmittel offenbar nicht wahrnehmbar sein.

Die Luft ist ein Gemenge; sie kann keine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff sein, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff ist ein anderes, als es für eine Verbindung zwischen diesen Elementen sein würde; denn dann müßte dieses Verhältnis gleich dem der Atomgewichte oder dem von einfachen Multiplen der letzteren sein. 2. Durch Mischen von Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, welches sie in der Luft haben,



erhält man eine synthetische Luft, welche der uns umgebenden völlig gleicht; dies schließt die Möglichkeit aus, daß sie neben freiem Sauerstoff und Stickstoff noch eine Verbindung dieser beiden Elemente in merklicher Menge enthielte. 3. Das Verhältnis, in dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft von Flüssigkeiten gelöst werden, ist ein anderes als dasjenige, in welchem sie in der Luft vorkommen. 4. Wenn flüssige Luft siedet, so destilliert zuerst hauptsächlich Stickstoff über.

Flüssige Luft ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von bläulichem Schimmer. Sie ist durch suspendierte Eisteilchen (von ihrem Feuchtigkeitsgehalt herrührend) meist etwas getrübt. Man kann sie von dieser Trübung befreien, indem man sie durch ein Papierfilter filtriert. Sie siedet bei ca. – 190°. Zur Erzeugung sowie zur Demonstration der Wirkungen von sehr niedrigen Temperaturen wird sie jetzt viel verwendet. Leitet man z. B. Kohlendioxyd in ein Gefäß ein, in dem sich flüssige Luft befindet, so fällt es in fester Form wie Schneeflocken nieder. Trotz ihrer niedrigen Temperatur kann man sie gefahrlos über die Hände gießen und hat dabei nicht einmal das Gefühl von Kälte (infolge des Leidenfrostschen Phänomens). Flüssige Luft enthält viel mehr Sauerstoff, als die gasförmige der Atmosphäre (gegen 50 %). Taucht man einen glimmenden Holzspan in dieselbe ein, so beginnt er unter heftiger Reaktion sehr lebhaft zu brennen. In Vakuumgefäßen (9) kann man sie ziemlich lange aufbewahren und sogar stundenweit per Bahn transportieren.

Argon, Helium und ihre Begleiter.

110. Argon. Wie unzählige Male auch die Luft schon analysiert war, so ergaben doch erst im Jahre 1894 begonnene Untersuchungen von Rayleigh und Ramsay, daß sie noch andere Elemente als Sauerstoff und Stickstoff enthält, eins davon, das von seinen Entdeckern sogenannte Argon, sogar in einer Menge von 0·9 % (Vol.) oder 1·2 % (Gew.). Es war infolge seiner außerordentlichen Ähnlichkeit mit dem Stickstoff stets übersehen worden. Die erste Andeutung seiner Gegenwart ergab sich daraus, daß das spez. Gewicht des aus der Luft isolierten Stickstoffes stets etwas größer war, als das des aus Ammoniumnitrit und andern Verbindungen bereiteten. 1 Liter Stickstoff aus der Luft gewonnen wog 1·2572 g, 1 Liter aus chemischen Verbindungen dargestellt 1·2521 g. Es mußte daher dem atmosphärischen Stickstoff noch ein Gas beigemischt sein, welches schwerer ist als dieser.

Zwei Methoden wurden von den beiden genannten Forschern angewandt, um dieses Gas zu isolieren. Nach der einen wird die Luft zuerst über erhitztes Kupfer geleitet, um sie von Sauerstoff zu befreien, hernach über glühendes Magnesium, um auch den Stickstoff zu binden (107). Es blieb dann ein Rest des Gases übrig, welcher kein Stickstoff war. Nach der andern Methode wird ein Gemisch von Luft und Sauerstoff über Kali längere Zeit dem Induktionsfunken ausgesetzt. Der Sauerstoff verbindet sich dadurch mit dem Stickstoff zu Verbindungen, welche vom Kali absorbiert werden; zum Schlusse wird der überschüssige Sauerstoff durch ein Absorptionsmittel weggenommen (107). Auch hier bleibt von dem Gas ein Rest übrig. Noch verschiedene andere Methoden hat man gefunden, um Argon aus der Luft zu gewinnen. Eine der einfachsten ist, die Luft mit einem Gemisch von Magnesium und frisch ge-

glühtem Kalk zu erhitzen. Durch die hohe Temperatur entsteht freies Calcium ($Mg + CaO = MgO + Ca$), welches in der feinen Verteilung, in der es erzeugt wird, sehr kräftig Sauerstoff aber auch Stickstoff aufnimmt, so daß nur Argon übrig bleibt.

Nachdem das Argon einmal entdeckt war, wurde es auch anderswo außer in der Atmosphäre gefunden; einige Mineralwässer z. B. enthalten es gelöst. Gewisse seltene Mineralien geben beim Erhitzen Argon ab u. a. m.

Das Argon ist ein farb- und geruchloses Gas vom spez. Gewicht 19·957. Das Molekulargewicht beträgt daher 40. Auf physikalischem Wege hat man gefunden, daß das Molekül nur aus 1 Atom besteht und daher das Atomgewicht des Argons ebenfalls 40 ($O = 16$) ist. Es ist durch Abkühlung mit kochendem Sauerstoff unter etwa 50·6 Atmosphären Druck als farblose Flüssigkeit erhalten worden, die bei $-186 \cdot 9^0$ siedet und bei $-189 \cdot 6^0$ fest wird. In Wasser löst es sich etwas mehr als Stickstoff (bei 0^0 und 760 mm Druck 0·05780 Teile in 1 Vol.). In chemischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, gut definierte Verbindungen des Argons darzustellen.

Es ist sicher, daß das, was man jetzt Argon nennt, kein Gemisch und auch keine Verbindung, sondern ein Element ist. Denn Siede- und Schmelzpunkt sind völlig konstant, und der Dampfdruck des Argons blieb bei der Verflüssigung ebenfalls konstant, solange noch Gas vorhanden ist. Als ferner ein gegebenes Volumen Argon zu $^3/_4$ in Wasser gelöst wurde, zeigte das nicht gelöste Gas genau das gleiche Spektrum wie das gelöste; alles dies sind Kennzeichen eines einheitlichen Stoffes. Gegen die Annahme einer Verbindung spricht die außergewöhnliche Beständigkeit, welche das Argon gegen die verschiedensten Agentien zeigt.

111. Nach der Entdeckung des Argons fanden Ramsay und Travers noch 4 andere Gase in der Atmosphäre, deren Menge sehr gering ist. Dies sind Helium, Neon, Krypton und Xenon. Auf Grund spektralanalytischer Beobachtungen (267) hatte Norman Lockyer schon seit längerer Zeit auf vielen Fixsternen, namentlich aber auf der Sonne und zwar dort als einen der Hauptbestandteile, die Gegenwart eines auf der Erde noch nicht aufgefundenen Elementes vermutet. Es erhielt deshalb den Namen Helium. 1895 wies Ramsay nach, daß dieses Element auch auf unserer Erde vorkommt. Er erhielt es in geringer Menge beim Erhitzen des Cleveïts, eines seltenen Uranminerals. Später wurde Helium als Begleiter des Argons in einigen andern, namentlich in uranhaltigen Mineralien sowie auch in Mineralquellen angetroffen und schließlich auch in der Atmosphäre nachgewiesen.

Helium ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Es ist nicht verflüssigt worden, sogar nicht durch Abkühlung mit festem Wasserstoff, unter gleichzeitiger Expansion. In Wasser ist es weniger löslich wie das Argon. An seiner elementaren Natur ist nicht zu zweifeln; durch Diffusion konnte es nicht in zwei ungleiche Teile zerlegt werden. Verbindungen des Heliums kennt man bisher nicht. Das Helium ist leichter als Argon; sein spez. Gewicht beträgt 1·98 ($O = 16$).

Während Helium und Neon im flüchtigsten Teil der Luft gefunden werden, erhält man Krypton und Xenon dagegen aus den Rückständen, welche übrig bleiben, nachdem man eine große Menge flüssiger Luft langsam hat verdampfen lassen. Ihre Trennung wurde dadurch ermöglicht, daß das Krypton bei der Temperatur der flüssigen Luft noch eine ziemlich große Dampfspannung besitzt, während die Verdampfung des Xenons dann nicht merklich ist.

Von Krypton und Xenon enthält die Luft nur äußerst geringe Mengen.

Ihre Quantität ist etwa so groß wie die des Goldes im Meerwasser. Ramsay fand 4 ccm Xenon in 600000 Liter Luft.

Diese Elemente bilden nach steigendem Atomgewicht geordnet, eine natürliche Gruppe:

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Dichte (O = 16)	1·98	9·97	19·96	40·88	64
Atomgewicht	4	20	40	81·7	128
Siedep. bei 760 mm in abs. Skala	—	—	86°·9	121°·33	163°·9

Diesen Gasen sind noch drei andere Eigentümlichkeiten gemeinsam, welche der Erwähnung wert sind. Erstens zeigen sie charakteristische Spektrallinien im Plückerschen Rohr (263) auf, an denen man sie erkennen und ihre Reinheit kontrollieren kann.

Zweitens besitzen sie eine Eigentümlichkeit, auf welche beim Argon bereits hingewiesen wurde: ihr Molekül besteht nur aus einem Atom. Diese Tatsache hat man zwar nicht auf dem gewöhnlichen Weg ermitteln können, wie er in 33 und 34 angegeben ist, weil man von keinem dieser Gase Verbindungen mit andern Elementen kennt, sie ist jedoch aus dem Wert für die Molekularwärmen hergeleitet worden. Hierunter versteht man die Wärmemenge, welche einem Grammmolekül eines Gases zugeführt werden muß, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen. Für ein zweiatomiges Gasmolekül beträgt die Molekularwärme gegen 5 Cal., für ein dreiatomiges 7·5 Cal., für Quecksilber, dessen Molekül im gasförmigen Zustand nur 1 Atom enthält (Nachweis entsprechend 33 und 34), dagegen nur 2·5 Cal. Da nun für die Dichte des Argons (für H = 1) nahezu der Wert 20 gefunden wurde, ist sein Molekulargewicht 40; für dieses Gewicht in Grammen ergab sich ein Wert von 2·5 Cal. als Molekularwärme, woraus hervorgeht, daß das Argonmolekül nur ein Atom enthält und sein Atomgewicht also 40 ist. Derselbe Weg führte zu einem analogen Ergebnis für die andern seltenen Gase der Atmosphäre.

Eine dritte Eigentümlichkeit dieser Elemente ist, daß sie nicht in Verbindungen übergeführt werden können, wie namentlich beim Argon wiederholt festgestellt wurde. Sie sind also nullwertig (221).

Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff.

112. Man kennt jetzt fünf Verbindungen von Wasserstoff und Stickstoff: Ammoniak NH_3, Hydrazin N_2H_4 und Stickstoffwasserstoffsäure N_3H sowie die Verbindungen der letzteren mit Ammoniak und Hydrazin: $NH_3 \cdot N_3H$ und $N_2H_4 \cdot N_3H$. Von diesen fünf Verbindungen ist jedoch das Ammoniak, das am längsten bekannt ist, weitaus die wichtigste.

Ammoniak.

Das Material für die Gewinnung des Ammoniaks bildet das „Ammoniakwasser" der Gasfabriken. Die Gase, welche bei der



trocknen Destillation der Steinkohlen entweichen, werden durch Wasser geleitet, welches das gebildete Ammoniak löst.

Um hieraus die Verbindung im reinen Zustand zu erhalten, wird das Ammoniakwasser mit Kalkmilch erhitzt und das dadurch ausgetriebene Ammoniak in konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Auf diese Weise wird kristallisiertes Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ gewonnen. Es wird durch Umkristallisieren gereinigt und zur Gewinnung des freien NH_3 wiederum mit Kalk destilliert.

Das Ammoniak kann synthetisch nach folgenden Methoden gewonnen werden, welche jedoch bis jetzt für die Praxis ohne Bedeutung geblieben sind. Die direkte Synthese aus den Elementen ist bereits angegeben worden (**107**). Auch für die Bildung durch direkte Zersetzung seiner Verbindungen lassen sich Beispiele anführen; so entsteht es beim Erhitzen der Ammoniakverbindungen einiger Salze wie $x CaCl_2 \cdot y NH_3$, $x AgCl \cdot y NH_3$. Eine Anzahl organischer Verbindungen gibt beim Erhitzen Stickstoff in der Form von Ammoniak ab. Ferner entsteht NH_3 durch Einwirkung von Wasserstoff auf einige Stickstoffverbindungen; so z. B. wenn Salpetersäure HNO_3 mit nascentem Wasserstoff (aus Zink- oder Eisenpulver und verdünnter Schwefelsäure entwickelt) in Berührung kommt; oder wenn ein Gemenge von Stickoxyd NO zusammen mit Wasserstoff über Platinschwarz geleitet wird:

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O.$$

Die Bildung von Ammoniak durch Einwirkung von freiem Stickstoff auf Wasserstoffverbindungen hat nicht bewirkt werden können, dagegen wohl die Bildung durch Einwirkung einer Wasserstoff- auf eine Stickstoffverbindung. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung von Magnesiumnitrür (**107**) durch Wasser:

$$Mg_3N_2 + 3H_2O = 2NH_3 + 3MgO.$$

Auch durch Fäulnis organischer Stoffe (Fäces, Urin u. s. w.) entsteht Ammoniak. Durch Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft entsteht Ammoniumnitrat. Diese letzten beiden Bildungsweisen sind die Ursache, daß in der Luft geringe Spuren von Ammoniak vorhanden sind.

Physikalische Eigenschaften. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von charakteristischem, zu Tränen reizendem Geruch. Sein spez. Gewicht ist 8·5 (O = 16) oder 0·589 (Luft = 1); 1 Liter NH_3 wiegt also bei 0^0 und 760 mm Druck 0·76193 g. Es kann leicht verflüssigt werden, siedet bei $-33 \cdot 7^0$ und wird bei -75^0 fest; es bildet dann weiße durchscheinende Kristalle. In Wasser ist es äußerst leicht löslich; bei 0^0 und normalem Druck löst 1 Vol. Wasser 1148 Vol. oder 0·875 Gewichtsteile Ammoniak

auf. Das spez. Gewicht der Lösung von NH_3 in Wasser ist um so kleiner, je mehr NH_3 dieselbe enthält.

Flüssiges Ammoniak verdampft unter beträchtlichem Wärmeverbrauch. Hieraus beruht seine Anwendung zur Darstellung von künstlichem Eis.

Chemische Eigenschaften. Die charakteristische Eigenschaft dieser Verbindung ist, daß sie sich mit Säuren direkt zu Salzen vereinigt:

$$NH_3 + HCl = \underset{\text{Chlorammonium}}{NH_4Cl}; \qquad NH_3 + HNO_3 = \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4NO_3};$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 = \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH_4)_2SO_4}.$$

In diesen Salzen (welche fast sämtlich in Wasser leicht löslich sind) spielt die Atomgruppe NH_4 die Rolle eines Metalls; sie entsprechen also den Verbindungen KCl, KNO_3, K_2SO_4 u.s.w. Die Atomgruppe NH_4 hat deshalb einen besonderen Namen erhalten, sie heißt Ammonium. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, dieses Ammonium zu isolieren; dieselben sind aber mißlungen. Wenn man jedoch Natriumamalgam in eine konzentrierte Salmiaklösung bringt, schwillt das Quecksilber zu einer weichen, schwammigen Masse an, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur schnell in NH_3 und Wasserstoff zerfällt und wegen dieser und andern Eigenschaften als Ammoniumamalgam zu betrachten ist.

Die wäßrige Lösung des Ammoniaks reagiert stark basisch; auch die feuchten Dämpfe des NH_3 tun dies. Man muß daher annehmen, daß in dieser Lösung eine Verbindung NH_4OH, Ammoniumhydroxyd, vorhanden ist und folglich auch Ionen NH_4 und OH, analog wie bei andern löslichen Basen, z. B. beim Kaliumhydroxyd KOH. Für diese Annahme spricht ferner, daß diese Lösung den elektrischen Strom leitet, wenn auch viel weniger als eine Kali- oder Natronlösung vom gleichen Titer (**234**). Isolieren hat man jedoch Ammoniumhydroxyd nicht können; beim Eindampfen seiner Lösung zerfällt es in NH_3 und H_2O. Damit hängt zusammen, daß man Ammoniak durch Kochen völlig aus seiner wäßrigen Lösung austreiben kann.

Ammoniak brennt in Luft nicht, wohl aber in Sauerstoff; dabei entstehen neben Wasser und Stickstoff auch Spuren von Ammoniumnitrit NH_4NO_2 und Stickstoffdioxyd NO_2; ein Gemisch von NH_3 und Sauerstoff explodiert heftig, wenn es entzündet wird. Auch bei der durch Bakterien (welche u. a. in der Ackererde vorkommen) bewirkten Sauerstoffübertragung kann NH_3 oxydiert werden; dabei entsteht Salpetersäure HNO_3. Chlor in Ammoniakgas geleitet, ent-

zündet sich; es entstehen N_2 und HCl, welches letztere sich mit dem noch übrigen Ammoniak zu Salmiak (NH_4Cl) vereinigt. Der Wasserstoff des NH_3 kann auch durch Metalle ersetzt werden; Magnesium z. B. verbrennt darin unter Bildung von Mg_3N_2. Wenn man NH_3 über erhitztes Kalium oder Natrium leitet, entsteht NH_2K bezw. NH_2Na Kalium(Natrium)amid. Diese und analoge Metallverbindungen werden durch Wasser zersetzt unter Rückbildung von NH_3 und Bildung von Metalloxyd oder Hydroxyd. Durch hohe Temperatur (unter der Wirkung von Induktionsfunken) wird NH_3 fast vollständig in die Elemente gespalten; das Volumen verdoppelt sich dabei;

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2NH_3} = \underset{1\text{ Vol.}}{N_2} + \underset{3\text{ Vol.}}{3H_2}.$$

Umgekehrt können Stickstoff und Wasserstoff unter der Wirkung von Induktionsfunken sich zu NH_3 vereinigen (107); Gleichgewicht ist erreicht, wenn 2% Ammoniak gebildet worden sind. Aus diesem Grunde kann man Ammoniak nicht weiter als zu 98% spalten:

$$\underset{2\%}{2NH_3} \rightleftarrows \underbrace{N_2 + 3H_2}_{98\%}$$

Man kann gleichwohl $N_2 + 3H_2$ durch Induktionsfunken völlig in NH_3 überführen, wenn man diese Gase mit einer Säure in Berührung bringt. Denn dadurch wird dem gasförmigen System $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ fortgesetzt Ammoniak entzogen; das noch übrig bleibende Gasgemisch wird daher aufs neue NH_3 bilden, um das Gleichgewicht wieder herzustellen u. s. f., bis aller Stickstoff und Wasserstoff verbunden sind.

113. Zusammensetzung des Ammoniaks. Wird eine wäßrige Ammoniaklösung (welcher ein wenig Kochsalz zugesetzt ist, damit sie den Strom besser leitet) der Elektrolyse unterworfen, so entwickeln sich Stickstoff und Wasserstoff im Volumverhältnis 1 : 3; hieraus folgt, daß in dem Molekül auf 1 Atom N 3 Atome H vorhanden sein müssen; die empirische Formel ist daher NH_3. Da das spez. Gewicht des Ammoniakgases 8·5 (H = 1), das Molekulargewicht daher 17 ist, entspricht diese Formel auch dem Molekül.

Hydrazin oder Diamid N_2H_4.

114. Diese Verbindung kann durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumnitrit erhalten werden. Hierbei entsteht eine Verbindung $K_2SO_3N_2O_2$ Stickoxydkaliumsulfit; wird dieselbe in wäßriger Lösung mit Natriumamalgam reduziert, so entsteht Hydrazin:

$$K_2SO_3N_2O_2 + 3H_2 = N_2H_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Ungleich leichter ist die Darstellung des Hydrazins aus einem organischen Körper, dem Amidoguanidin, sowie aus Cyankalium, worauf hier nicht eingegangen werden kann.

Durch fraktionierte Destillation der wäßrigen Lösung erhält man das Hydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$, welches bei 118·5° konstant siedet, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und unterhalb − 40° fest wird.

Das **freie** Hydrazin kann man in reinem Zustand gewinnen, wenn man durch Zufügen von Baryumoxyd dem Hydrat das Molekül Wasser entzieht und danach unter vermindertem Druck destilliert. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schmilzt bei 1·4° und siedet bei 113·5° unter gewöhnlichem Druck. Sein spez. Gewicht beträgt 1·014 bei 15°. Es vereinigt sich unter Wärmeentwicklung mit Wasser zu dem genannten Hydrat. Sowohl das freie Hydrazin wie seine wäßrige Lösung wirken sehr stark reduzierend. Ersteres oxydiert sich allmählich an der Luft, reagiert heftig mit den Halogenen u. s. w.; die wäßrige Lösung fällt aus Lösungen von Kupfer, Quecksilber-, Silbersalzen u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur die Metalle.

Hydrazin vereinigt sich wie Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen: $N_2H_4 \cdot HCl$ und $N_2H_4 \cdot 2HCl$, also sowohl mit 1 wie 2 Mol. einer einbasischen Säure; die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Die Salze des Hydrazins sind in Wasser leicht löslich; das Sulfat jedoch ziemlich schwer (charakteristisch).

Stickstoffwasserstoffsäure N_3H.

115. Diese interessante Verbindung wurde wie die vorige zuerst von Curtius auf organischem Wege erhalten; sie kann auf rein anorganische Weise gewonnen werden, indem man über Natriumamid $NaNH_2$ bei höherer Temperatur (111) Stickstoffoxydul leitet:

$$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$$

oder durch Behandlung von Hydrazinsulfat (114) mit salpetriger Säure:

$$3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 6KNO_2 + 3H_2SO_4 \\ = 2N_3H + 8H_2O + 6KHSO_4 + 2O + 2N + 2N_2O.$$

Die freie Säure wird in wäßriger Lösung am besten durch Destillation von Stickstoffblei $Pb(N_3)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Reine HN_3 ist eine bei 37° siedende Flüssigkeit von durchdringendem, unerträglichem Geruch; sie ist äußerst explosiv, selbst in wäßriger Lösung.

Merkwürdigerweise zeigt die Stickstoffwasserstoffsäure eine gewisse Analogie mit den Halogenwasserstoffsäuren; sie gibt wie diese schwer lösliche Silber-, Merkuro- und Bleisalze (Metallazide). Dieselben lösen sich jedoch in starken Mineralsäuren auf (AgCl z. B. nicht). Sie sind ebenfalls sehr explosiv, daher äußerst gefährlich; NaN_3 ist noch am wenigsten gefährlich. Eine 1%ige wäßrige Lösung der Säure ist nur zu 0·008 ionisiert; Stickwasserstoffsäure ist also eine ziemlich schwache Säure. Mit einigen Metallen entwickelt sie Wasserstoff, so z. B. Fe, Zn, Cd und Mg. Besonders charakteristisch für die Metallazide ist, daß dieselben sämtlich wasserfrei kristallisieren und beim Erhitzen stets reines Metall zurücklassen.

Verbindungen des Stickstoffes mit den Halogenen.

116. Durch Einwirkung von Chlorgas auf eine konzentrierte Salmiaklösung, am bequemsten, wenn man einen mit Chlor gefüllten Kolben umgekehrt in die auf 30—40° erwärmte Lösung setzt, entstehen ölige Tröpfchen, die man am besten in einer bleiernen Schale auffängt, welche unter die Mündung des Kolbens gestellt wird. Dieselben enthalten, wie Gattermann zeigte, außer Stickstoff und Chlor

auch noch Wasserstoff; durch nochmaliges Behandeln mit Chlor erhält man reinen Chlorstickstoff NCl_3, als ein gelbliches Öl von unangenehmem, stechendem Geruch und dem spez. Gewicht 1·65. Derselbe ist einer der gefährlichsten Körper, weil er häufig von selbst, stets aber bei Berührung mit gewissen organischen Verbindungen (z. B. Terpentin), mit gefährlicher Heftigkeit explodiert. In Schwefelkohlenstoff, Benzol u. a. löst er sich jedoch mit gelber Farbe auf; diese Lösungen sind ziemlich ungefährlich; sie zersetzen sich am Sonnenlicht.

Durch konzentrierte Salzsäure wird der Chlorstickstoff zersetzt nach der Gleichung:

$$NCl_3 + 4HCl = NH_4Cl + 3Cl_2;$$

durch wäßriges Ammoniak ebenfalls:

$$NCl_3 + 4NH_3 = 3NH_4Cl + N_2.$$

Der Chlorstickstoff ist stark endotherm:

$$N + 3Cl - NCl_3 = -41{\cdot}9 \text{ Cal.}$$

117. Jodstickstoff. Man kennt verschiedene Verbindungen, welche aus Stickstoff, Jod und Wasserstoff bestehen; man erhält die eine oder die andere, je nachdem wie man Jod mit Ammoniak in Berührung bringt. Vermischt man eine Lösung von J in KJ mit Ammoniaklösung, so erhält man meistens einen Niederschlag von der Zusammensetzung NJ_2H; unter wenig veränderten Bedingungen scheidet sich jedoch $N_2J_3H_3$ (d. h. $NH_3 + NJ_3$) ab, welches durch fortgesetztes Behandeln mit Wasser in NH_3 und NJ_3 zerlegt wird. Auch diese Körper sind sehr explosiv.

Eine andere Methode der Darstellung besteht darin, daß man fein gepulvertes Jod mit Ammoniaklösung digeriert. Das so erhältliche Produkt ist noch explosiver, da es häufig schon in feuchtem Zustand, beim Auswaschen mit Wasser oder bei Einwirkung von Salzsäure explodiert. In Berührung mit Ammoniaklösung ist es beständig.

Wird Jod mit flüssigem Ammoniak von -80^0 bis -30^0 behandelt, so erhält man Verbindungen von Ammoniumtrijodid mit mehreren Molekülen Ammoniak. Sie geben dies Ammoniak allmählich ab..

Jodstickstoff wird durch verdünnte Salzsäure unter Bildung von Ammoniak und Chlorjod zersetzt:

$$NH_2J + HCl = NH_3 + JCl.$$

Auch der Jodstickstoff ist stark endotherm.



Hydroxylamin NH_2OH.

118. Hydroxylamin entsteht bei der Reduktion vieler Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes als Zwischenprodukt der völligen Reduktion zu Ammoniak, z. B. wenn Zinn auf verdünnte Salpetersäure einwirkt. Der frei werdende Wasserstoff bewirkt hier die Reduktion:

$$HNO_3 + 3H_2 = NH_3O + 2H_2O.$$

Durch elektrolytische Reduktion von in Schwefelsäure gelöster Salpetersäure kann es billig dargestellt werden.

Hydroxylamin kann in reinem wasserfreien Zustand dargestellt werden; zu diesem Zweck gibt man zu der Lösung des salzsauren Salzes in absolutem (d. h. wasserfreiem) Methylalkohol Natriummethylat zu, und erhält so eine methylalkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin. Durch Filtration wird diese Lösung vom abgeschiedenen Chlornatrium getrennt und dann durch Destillation zuerst unter gewöhnlichem Druck der Alkohol entfernt; das freie NH_2OH wird darauf durch Fraktionieren unter vermindertem Druck rein erhalten. Es ist fest, kristallisiert, schmilzt bei 30° und siedet unter 60 mm Druck bei 70°. An der Luft erhitzt, explodiert es mit einer gelben Feuererscheinung.

Hydroxylamin ist in Wasser leicht löslich; diese Lösung reagiert stark alkalisch; es bildet Salze in der gleichen Weise wie das Ammoniak, d. h. indem es sich an die Säuren addiert: $NH_2OH \cdot HCl$, $NH_2OH \cdot HNO_3$ u. s. w. Diese Salze sind ziemlich beständig; das Chlorhydrat muß über Kalk aufbewahrt werden, weil es sich sonst langsam zersetzt. Dieses Salz ist nämlich zu einem sehr geringen Betrage in Chlorwasserstoff und Hydroxylamin gespalten, und freie Salzsäure beschleunigt katalytisch seine Zersetzung. Wenn daher der Kalk die Salzsäure absorbiert, so wird die Zersetzung verlangsamt, und zwar so sehr, daß sie unmerklich wird. Das freie Hydroxylamin und seine wäßrige Lösung sind ziemlich unbeständig, besonders in Gegenwart von Alkalien; es zersetzt sich leicht in Ammoniak, Wasser und Stickstoff.

Charakteristisch für das Hydroxylamin ist ferner sein starkes Reduktionsvermögen; aus alkalischer Kupferlösung scheidet es bei gewöhnlicher Temperatur und auch noch bei starker Verdünnung gelbrotes Kupferoxydul ab; Quecksilberchlorid $HgCl_2$ wird zu $HgCl$, Kalomel, reduziert; aus Silbernitratlösung scheidet es Silber ab.

Für das Hydroylamin ist ferner sehr charakteristisch, daß es mit bestimmten organischen Verbindungen unter Bildung von sogenannten Oximen reagiert (siehe „Org. Ch.“ *112*).

Eigentümlich ist noch die folgende Reaktion: Eine Lösung von Eisenvitriol wird mit überschüssiger Natronlauge gefällt und erwärmt; fügt man nun zu dem grünen Eisenoxydulhydrat Hydroxylamin (oder ein Salz desselben), so wird sehr schnell rotes Eisenoxydhydrat gebildet, da Hydroxylamin in dieser

alkalischen Lösung zu Ammoniak reduziert wird. Nun säure man an, wodurch eine saure Ferrisalzlösung erhalten wird; setzt man zu dieser ein Hydroxylaminsalz, so wird sie infolge von Reduktion zu Ferrosalz sehr schnell entfärbt, weil jetzt das Hydroxylamin oxydiert wird.

Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff.

119. Die hierher gehörenden Verbindungen sind: Stickstoffoxydul N_2O; Stickstoffoxyd NO; Stickstofftrioxyd oder Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3, Stickstoffdioxyd NO_2, Stickstofftetroxyd N_2O_4 und Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäureanhydrid N_2O_5.

Stickstoffoxydul N_2O

kann nicht durch direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden; seine gewöhnliche Bildungsweise besteht in dem Erhitzen von Ammoniumnitrat auf ca. 250°:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Diese Bildungsweise ist daher analog der des Stickstoffes aus Ammoniumnitrit (**107**). Erhitzt man höher als 250°, so zersetzt sich das gebildete Gas zum Teil.

Physikalische Eigenschaften. Stickstoffoxydul ist ein farb- und geruchloses Gas, welches verflüssigt, bei $-87°$ siedet und bei $-102°$ fest wird. Beim Verdampfen des flüssigen Gases tritt starke Abkühlung ein, die unter vermindertem Druck $-140°$ erreichen kann. Sein spez. Gewicht ist 1·52 (Luft = 1), also 21·89 für H = 1. 1 Liter Stickoxydul wiegt bei 0° und 760 mm 1·9657 g. In Wasser ist es ziemlich löslich, nämlich in 1 Vol. bei 0° 1·305 Vol.; man muß es deshalb über heißem Wasser auffangen. In Alkohol ist es löslicher.

Chemische Eigenschaften. Stickstoffoxydul vermag die Verbrennung zu unterhalten. Phosphor, Kohlenstoff, ein glimmender Holzspan verbrennen darin wie in Sauerstoff; ein Gemisch von Stickstoffoxydul und Wasserstoff explodiert, wenn es entzündet wird, wie Knallgas, nur ein wenig schwächer. Diese Eigenschaften könnten bei oberflächlicher Prüfung zu einer Verwechselung von Stickstoffoxydul und Sauerstoff führen. Es ist von letzterem jedoch leicht daran zu unterscheiden, daß es beim Mischen mit NO keine roten Dämpfe gibt (**120**) und bei der Verbrennung einen Gasrest hinterläßt, welcher Stickstoff ist. Auch erlischt ein schwach brennendes Stück Schwefel darin. Stickstoffoxydul ist endotherm:

$$2N + O - N_2O = -17{\cdot}7 \text{ Cal.}$$

Berthelot hat beobachtet, daß allgemein endotherme Körper

eine explosive Zersetzung erleiden können; hier gelingt dies, wenn man das Gas mit explodierendem Knallquecksilber in Berührung bringt.

Diese Beobachtuug ist leicht zu verstehen. Wenn eine endotherme Verbindung sich zersetzt, so wird Wärme frei. Wir wissen aber (**12**, **104**) daß chemische Reaktionen durch Temperatursteigerung in hohem Grade beschleunigt werden. Nehmen wir nun an, daß eine plötzliche Zersetzung an irgend einem Punkt innerhalb der Masse einer endothermischen Verbindung bewirkt wird. Die umgebenden Moleküle werden dadurch erhitzt und spalten sich plötzlich, wobei sie noch mehr Hitze entwickeln und dieser Vorgang wird weiter um sich greifen. Die ganze Masse wird also unter die Bedingungen einer plötzlichen Zersetzung gelangen, d. h. explodieren. Um dies zu erreichen ist es nur notwendig, daß der erste Anstoß kräftig genug ist, um so viele Moleküle zur plötzlichen Zersetzung zu bringen, daß die entwickelte Hitze ausreicht, die Moleküle in ihrer Umgebung auf die Zersetzungstemperatur zu bringen.

Die *Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls* kann man bestimmen, indem man das Gas mit Wasserstoff mischt und das Gemisch zur Explosion bringt. Man habe 100 ccm Stickstoffoxydul mit 150 ccm Wasserstoff gemischt; nach der Explosion sind dann 150 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff übrig geblieben. Um in diesem die Menge Wasserstoff zu bestimmen, mischt man es mit 50 ccm Sauerstoff und läßt durch diese 200 ccm Gasgemisch aufs neue einen Funken schlagen. Nach der Explosion sind noch 125 ccm Gas übrig geblieben. Bei dieser letzten Explosion war daher die Kontraktion 200 — 125 = 75 ccm; hiervon sind $^2/_3$ oder 50 ccm Wasserstoff, so daß in den 150 ccm Gas, welche nach der ersten Explosion übrig geblieben waren, 150 — 50 = 100 ccm Stickstoff zugegen waren. 100 ccm Stickstoffoxydul haben daher 100 ccm Stickstoff geliefert. Um das Volumen des Sauerstoffes zu bestimmen, welches darin gebunden war, muß man die Menge Wasserstoff kennen, welche bei der Explosion verschwunden ist. Es waren anfänglich 150 ccm zugefügt; davon sind 50 ccm übrig geblieben; es sind daher 100 ccm verbraucht worden, um mit dem Sauerstoff des Stickstoffoxyduls Wasser zu bilden, wofür 50 ccm Sauerstoff vorhanden sein mußten. Man kommt somit zu dem Ergebnis, daß 1 Vol. Stickstoffoxydul bei der Zersetzung 1 Vol. Stickstoff und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff gibt; dem entspricht die Formel N_2O:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2N_2O} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2N_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2}.$$

Unter anhaltender Wirkung von Induktionsfunken spaltet sich das Gas in ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff, dessen Vo-

lumen $1^1/_2$-mal so groß ist wie das des Stickstoffoxyduls. Wenn Kalium oder Natrium in dem Gas verbrannt werden, bilden sich K_2O bezw. Na_2O und Stickstoff; das Gasvolumen ist dann nach dem Erkalten unverändert. Diese beiden Beobachtungen lassen gleichfalls auf die Formel N_2O schließen, endlich noch, daß sein spez. Gewicht dann $\frac{2 \times 14 + 16}{2} = 22$ (H = 1) sein muß und 21·89 gefunden wurde.

Stickstoffoxyd NO

120. wird nur durch Reduktion von Salpetersäure oder salpetriger Säure erhalten. Die gewöhnliche Darstellungsmethode ist, daß man Kupfer auf Salpetersäure einwirken läßt, oder auch wohl Kupfer (in Form von dünnem Blech) mit einer gesättigten Salpeterlösung übergießt und hierzu konzentrierte Schwefelsäure tröpfelt (**127**):

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Hierbei reduziert der Wasserstoff, der sich aus der Salpetersäure zunächst entwickeln sollte, einen andern Teil dieser Säure.

Um, zur Darstellung von NO, Salpetersäure oder ein Nitrat zu reduzieren, kann man auch sehr gut eine kochende Lösung von Eisenchlorür $FeCl_2$ in Salzsäure verwenden; das Eisenchlorür geht dabei in das Chlorid $FeCl_3$ über:

$$HNO_3 + 3FeCl_2 + 3HCl = 3FeCl_3 + 2H_2O + NO.$$

Vollkommen reines NO wird erhalten, wenn man zu einem Gemisch von gelbem Blutlaugensalz und Kaliumnitrit Essigsäure hinzufügt:

$$\underset{\text{gelbes Blutlgsalz}}{2K_4FeCy_6} + \underset{\text{K-nitrit}}{2KNO_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{4C_2H_4O_2} = \underset{\text{rot. Blutlaugensalz}}{K_6Fe_2Cy_{12}} + \underset{\text{K-acetat}}{4KC_2H_3O_2} + 2H_2O + 2NO.$$

Physikalische Eigenschaften. Stickstoffoxyd ist ein farbloses Gas, dessen spez. Gewicht zu 1·039 (Luft = 1) gefunden wurde. Es ist zu einer Flüssigkeit verdichtet worden, welche unter gewöhnlichem Druck bei — 153·6° kocht; die kritische Temperatur ist 93·5°, der kritische Druck 71·2 Atm. In Wasser ist es wenig löslich, löst sich dagegen leicht in einer Lösung von Ferrosulfat $FeSO_4$; diese Lösung ist eigentümlicherweise ganz dunkelbraun gefärbt, obgleich Ferrosalzlösung nur schwach grün und Stickoxyd farblos ist.

Chemische Eigenschaften. Charakteristisch ist für dieses Gas vor allem, daß es sich mit Sauerstoff sofort zu NO_2 verbindet, welches rotbraune Farbe zeigt.

Priestley machte am Ende des vorigen Jahrhunderts von dieser Reaktion Gebrauch, um den Sauerstoffgehalt der Luft zu bestimmen. Er mischte zu diesem Zweck 1 Vol. Luft mit 1 Vol. NO und ließ die roten Dämpfe von NO_2, welche hierbei entstehen, von Kali absorbieren. Aus der Gleichung:

$$\underset{\text{2 Vol.}}{2NO} + \underset{\text{1 Vol.}}{O_2} = 2NO_2$$

geht hervor, daß $^1/_3$ des verschwundenen Volumens Sauerstoff war.

Bei Rotglühhitze setzt sich NO in NO_2 und N_2 um; beim Erhitzen mit Wasserstoff tritt keine Explosion ein; das Gemisch verbrennt mit weißer Flamme unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Bringt man brennenden Phosphor in das Gas, so brennt er fort; eine brennende Kerze dagegen erlischt; auch Schwefel und Kohlenstoff verbrennen nicht darin. Ein Gemisch von NO und Schwefelkohlenstoff brennt mit stark leuchtender blauer Flamme, die sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist.

Stickstoffoxyd ist eine stark endotherme Verbindung; durch Explodierendes Knallquecksilber kann es zur Explosion gebracht werden.

Zusammensetzung des Stickoxydes. Wenn man Natrium in einer abgemessenen Menge Stickstoffoxyd erhitzt, entstehen Na_2O und Stickstoff; dieser letztere nimmt genau die Hälfte vom Volumen des ursprünglichen Gases ein. Das spez. Gewicht des Stickstoffoxydes ist 15 (H = 1); sein Molekulargewicht daher 30. Zufolge der obenstehenden Zersetzung enthält das Gas 1 Atom Stickstoff = 14 Gewichtsteile. Es bleiben demnach für den Sauerstoff noch 16 Gewichtsteile, d. h. 1 Atom übrig. Die Formel ist daher NO.

Da der Stickstoff drei- oder fünfwertig ist (letzteres in den Ammoniumsalzen, z. B. NH_4Cl) und der Sauerstoff zweiwertig, muß man annehmen, daß in NO eine Bindungseinheit frei ist: —N=O. Letzteres muß auch für NO_2 angenommen werden. Solche freie Bindungseinheiten trifft man sehr selten.

Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3

121. ist nur bei niederer Temperatur bekannt; es wird als blaue Flüssigkeit erhalten, wenn man in flüssiges N_2O_4 bei -21^0 Stickstoffoxyd leitet. In gasförmigem Zustand dissoziiert die Verbindung bereits bei niedriger Temperatur völlig in NO_2 und NO, wie die Dampfdichte anzeigt; auch geben NO_2 und NO, in Gasform miteinander gemischt, keine Kontraktion, wie es der Fall sein müßte, wenn sie sich zu N_2O_3 vereinigten. Durch Einwirkung von Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 auf Salpetersäure (spez. Gewicht 1·3) entsteht ein Gasgemisch, welches ziemlich genau die Zusammensetzung N_2O_3 d. i. NO_2 + NO hat.

Stickstoffdioxyd und -tetroxyd NO_2 und N_2O_4.

122. NO_2 entsteht aus NO + Sauerstoff, oder bequemer beim Erhitzen von gut getrocknetem Bleinitrat:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2NO_2.$$

Man erhält es so als intensiv dunkelbraun gefärbtes Gas; leitet man dasselbe in ein stark abgekühltes Gefäß, so verdichtet es sich zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche beim Abkühlen auf -20^0 zu farblosen Kristallen erstarrt, die bei -12^0 schmelzen. Die Flüssigkeit nimmt beim Erwärmen dunklere Farbe an und beginnt bei $+26^0$ zu kochen, wobei sie wieder in das braune Gas übergeht.

Bestimmt man die Dampfdichte dieses Gases bei 26°, so ergibt sich der Wert 38·0, während die für N_2O_4 berechnete Dampfdichte 45·9, für NO_2 22·9 ist (H = 1). Da der gefundene Wert zwischen beiden liegt, darf man annehmen, daß der Dampf bei dieser Temperatur zum Teil aus N_2O_4- und zum Teil aus NO_2-Molekülen besteht, und zwar — wie eine einfache Rechnung zeigt — zu 34·4% aus Molekülen N_2O_4. Bei höherer Temperatur nimmt die Dampfdichte fortgesetzt ab, bis sie bei ca. 150° konstant wird und dann 22·9 ist. Man hat hier offenbar mit einer Dissoziation der N_2O_4-Moleküle zu tun:

$$\underset{1\text{ Vol.}}{N_2O_4} \rightleftarrows \underset{2\text{ Vol.}}{2NO_2},$$

und muß, da die Farbe des Gases um so dunkler wird, je mehr diese Dissoziation fortschreitet, annehmen, daß NO_2 dunkelbraun, N_2O_4 farblos ist, wie es letzterer Körper im festen Zustand in der Tat ist. Hierfür spricht, daß sich nach der Intensität der Farbe nicht nur der Dissoziationsgrad beurteilen, sondern sogar quantitativ bestimmen läßt.

Nach **51** wird der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Gasen ausgedrückt durch:

$$P - x = kx^2,$$

wo P den Gesamtdruck des Gasgemisches und x den von NO_2 bezeichnet. Aus dieser Gleichung geht hervor (**51**), daß die Dissoziation (bei konstanter Temperatur) abhängig vom Druck sein muß, was auch wirklich konstatiert worden ist. Dies folgt auch aus dem Prinzip von Le Chatelier (**102**).

Beim Zusammenbringen von N_2O_4 mit Wasser oder besser mit Alkalien entstehen salpetrige Säure und Salpetersäure; man darf N_2O_4 deshalb als ein gemischtes Anhydrid dieser beiden Säuren ansehen:

$$\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\!\!>O + H_2O = \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2\cdot OH} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{NO\cdot OH}$$

NO_2 und N_2O_4 besitzen starkes Oxydationsvermögen; viele Stoffe verbrennen in ihren Dämpfen; aus den löslichen Jodiden scheiden sie Jod ab.

Die Zusammensetzung des Stickstoffdioxydes ergibt sich aus seiner Bildungsgleichung $2NO + O_2$ und aus der Dampfdichte.

Stickstoffpentoxyd N_2O_5

123. kann durch Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat oder durch Destillation von rauchender Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd gewonnen werden. Es ist fest, kristallisiert und farblos; es schmilzt bei 30° und zersetzt sich

bei 45—50° unter Entwicklung brauner Dämpfe. Geschieht das Erhitzen ziemlich rasch, so nimmt diese Zersetzung explosionsartigen Charakter an; mitunter explodiert der Körper sogar von selbst; man kann ihn daher nicht aufbewahren. Da Stickstoffpentoxyd eine stark endotherme Verbindung ist, muß seine Fähigkeit, spontan zu explodieren, entsprechend **119** erklärt werden. Nur haben wir anzunehmen, daß in diesem Fall die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ausreicht, um die Nachbarmoleküle mit zu ergreifen.

Mit Wasser verbindet es sich unter starker Erwärmung zu Salpetersäure. Es besitzt, wie nicht anders zu erwarten, stark oxydierende Eigenschaften; Phosphor und Kalium z. B. verbrennen mit großem Glanz in schwach erwärmtem Anhydrid.

Die Zusammensetzung des Stickstoffpentoxyds wird durch Erhitzen mit Kupferpulver ermittelt; hierbei entwickelt sich soviel Stickstoff wie der Formel N_2O_5 entspricht.

Sauerstoffsäuren des Stickstoffes.

124. Man kennt drei Säuren des Stickstoffes: Untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$, salpetrige Säure HNO_2 und Salpetersäure HNO_3; die salpetrige Säure kennt man nur in verdünnter wäßriger Lösung, die beiden andern auch im reinen Zustand.

Von den oben besprochenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes können nur einige als Säureanhydride aufgefaßt werden; sicher trifft dies für N_2O_5 zu; N_2O_4 kann als ein gemischtes Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure gelten (**122**). N_2O_3 gibt bei niedriger Temperatur mit Wasser gemischt, eine Lösung von HNO_2, welche sich jedoch schon bei gewöhnlicher und noch rascher bei höherer Temperatur zersetzt, indem Salpetersäure und Stickstoffoxyd entstehen:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Eine NO entsprechende Säure ist nicht bekannt, von N_2O ebenfalls nicht, obgleich die untersalpetrige Säure die Formel $N_2O + H_2O = H_2N_2O_2$ hat, und wirklich auch N_2O zu liefern vermag. Es ist jedoch noch nicht gelungen, umgekehrt aus N_2O und Wasser untersalpetrige Säure zu bereiten.

Untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$

125. entsteht, wenn man in eine methylalkoholische Lösung von Hydroxylamin Stickstofftrioxyd bringt. Nach dem Neutralisieren läßt sich aus dieser Lösung durch Silbernitrat gelbes, schwer lösliches Silberhyponitrit $Ag_2N_2O_2$ fällen. Die freie Säure wird aus diesem Salz gewonnen, indem man dasselbe mit Äther behandelt, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist und den Äther verdampft; sie bleibt dann in Form von weißen Kristallblättchen zurück, welche sehr explosiv sind und sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung hat gezeigt, daß die Molekularformel $H_2N_2O_2$ ist. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung erfolgt fast vollständige Zersetzung in Stickstoffoxydul und Wasser. In Freiheit gesetzt (durch Eintragen von über-

schüssigem $Ag_2N_2O_2$ in kalte verdünnte Salzsäure), macht die Säure aus Jodkalium direkt kein Jod frei, sondern erst nach einiger Zeit, vermutlich infolge einer Zersetzung, bei welcher salpetrige Säure entsteht.

Die untersalpetrige Säure gehört zu den schwachen Säuren; ihre wäßrige Lösung leitet den elektrischen Strom nur wenig. Es sind saure und neutrale Salze dieser Säure bekannt.

Salpetrige Säure HNO_2.

126. Oben wurde bereits bemerkt, daß diese Säure nur bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur in verdünnter wäßriger Lösung bekannt ist; ihre Salze sind jedoch beständig; für ihre Darstellung geht man meistens von Kalium- oder Natriumnitrat aus, welches beim Erhitzen Sauerstoff abgibt und in Nitrit übergeht; leichter erfolgt diese Zersetzung, wenn man Blei als sauerstoffentziehendes Mittel zusetzt:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Ihre Salze sind sämtlich leicht in Wasser löslich, mit Ausnahme des Silbernitrits $AgNO_2$, welches bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer löslich ist; es wird als gelber kristallinischer Niederschlag erhalten, wenn man nicht zu verdünnte Lösungen von $AgNO_3$ mit einem Nitrit vermischt.

Gibt man starke Schwefelsäure zu einem Nitrit, so entweichen augenblicklich rote Dämpfe; hieran kann man ein Nitrit von einem Nitrat unterscheiden, denn letzteres liefert solche Dämpfe nicht. Man darf annehmen, daß bei dieser Reaktion primär freie salpetrige Säure entsteht, welches jedoch direkt in Wasser und N_2O_3 gespalten wird; N_2O_3 wiederum zerfällt sofort in $NO_2 + NO$, welches letztere sich mit dem umgebenden Sauerstoff augenblicklich zu NO_2 verbindet; die roten Dämpfe bestehen danach lediglich aus NO_2.

Übergießt man festes Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein farbloses Gas, welches an der Luft rotbraun wird, jedoch ebenfalls als ein Gemenge von NO und NO_2 (bezw. N_2O_4) anzusehen ist. Daß es vor der Berührung mit Luft farblos erscheint, ist daraus zu erklären, daß das rotbraune Stickstoffdioxyd durch farbloses NO stark verdünnt ist und ersteres außerdem zum Teil noch in der Form von N_2O_4 vorhanden ist (vgl. 122).

Wird zu einer sehr verdünnten Nitritlösung die äquivalente Menge Schwefelsäure hinzugefügt, so erhält man eine verdünnte Lösung von freier salpetriger Säure. Diese Lösung kann sowohl oxydierend wie reduzierend wirken. Beispiele für ersteres sind die Abscheidung von Jod aus einer Lösung von Jodkalium; die Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure in verdünnter Lösung, die Oxydation von Ferrosulfat $FeSO_4$ zu Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$; der Übergang von gelbem Blutlaugensalz in rotes. In allen diesen Fällen entstehen niedrigere

Oxyde des Stickstoffes, meist NO. Ein Beispiel einer reduzierenden Wirkung (bei welcher die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird) ist die Entfärbung von Kaliumpermanganat $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,HNO_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,HNO_3 + 3\,H_2O.$$

Diese Reaktion bietet ein Mittel, den Gehalt einer verdünnten Lösung von salpetriger Säure quantitativ (maßanalytisch) zu bestimmen.

Salpetersäure HNO_3

127. ist die bekannteste Säure des Stickstoffes. Sie wird in großem Maßstabe dargestellt, da sie vielerlei Anwendungen findet; in der Technik der organischen Farbstoffe z. B. werden große Massen Salpetersäure verwendet. Die technische Darstellung beruht auf der Zersetzung von „Chilisalpeter" $NaNO_3$ durch starke Schwefelsäure:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3;$$

man vermischt Salpeter und Schwefelsäure im Mengenverhältnis dieser Gleichung in gußeisernem Kessel und destilliert die Salpetersäure mit vorgelegtem Kühler (Schlangenrohr mit Wasserkühlung) ab.

Man erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1·35, welche ca. 60 % Säure enthält. Wenn der Salpeter zuvor getrocknet und konzentrierte Schwefelsäure angewandt wird, erhält man eine Salpetersäure von 1·52 spez. Gewicht, welche nahezu 100 %ig ist.

Bisweilen wendet man auf 1 Molekül Schwefelsäure 2 Mol. Salpeter an; bei mäßigem Erhitzen verläuft dann der Prozeß zunächst nach obenstehender Gleichung. Wird stärker erhitzt, so wirkt das gebildete $NaHSO_4$ auf das zweite Molekül $NaNO_3$ unter Bildung von Salpetersäure ein:

$$NaNO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3.$$

Die Salpetersäure zersetzt sich dabei jedoch zu einem großen Teil folgendermaßen:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + H_2O + O$$

und die NO_2-Dämpfe lösen sich in dem Destillat auf; man erhält so eine rotgefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1·52—1·54, welche an der Luft stark raucht, die rote rauchende Salpetersäure.

Häufig wird die Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure im Vakuum ausgeführt; die Ausbeute an Säure kommt dabei der theoretischen nahe und man gewinnt ein wasserhelles Produkt, welches von Stickstoffoxyden völlig frei ist.

Salpetersäure entsteht in geringer Menge bei einigen Verbrennungsvorgängen in der Luft, z. B. wenn Wasserstoff mit Luft zur

Explosion gebracht wird; wenn Funken längere Zeit durch feuchte Luft schlagen; bei der Verbrennung von Ammoniak u. s. w. RAYLEIGH zeigte, daß Stickstoff brennbar ist. Wenn man zwischen zwei Platinspitzen eine Potentialdifferenz von 2000—4000 Volt erzeugt und dieselben aneinander nähert, so erfolgt (nach Versuchen von MUTHMANN) der Ausgleich der Elektrizität nicht in Form einer Funkenentladung, sondern in Form einer Flamme; die Luft entzündet sich, bezw. der Stickstoff, und brennt mit kräftiger Flamme unter Bildung von salpetriger und Salpetersäure weiter. Der Grund, weshalb die Flamme sich nicht weiter verbreitet und die Erdoberfläche dadurch mit Salpetersäure überschwemmt wird, liegt darin, daß die Entzündungstemperatur bedeutend höher liegt wie die Temperatur der Flamme. Ferner entsteht Salpetersäure unter dem Einfluß einiger Bakterienarten, welche sauerstoffübertragend wirken, wenn organische stickstoffhaltige Stoffe in Berührung mit basischen Stoffen (Kalk) an der Luft liegen bleiben; dies war früher die Methode, um Salpeter im großen zu bereiten (**299**).

Physikalische Eigenschaften. Absolute Salpetersäure, d. h. die Verbindung HNO_3 in reinem Zustande, wird durch Vakuumdestillation der nahezu reinen Säure des Handels (spez. Gewicht 1·5) mit konzentrierter Schwefelsäure bereitet. Das flüssige Destillat hat bei 0° ein spez. Gewicht von 1·559 und wird bei — 40° fest; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 86°; dabei findet jedoch teilweise Zersetzung statt.

Chemische Eigenschaften. Salpetersäure, zumal absolute, ist eine ziemlich unbeständige Verbindung; bei gewöhnlicher Temperatur wird sie durch das Sonnenlicht zu einem kleinen Teil zersetzt: sie wird gelb dadurch, daß ein wenig NO_2 entsteht. Auch bei erhöhter Temperatur zersetzt sich die Säure; bei 260° ist die Zersetzung vollständig (in NO_2, H_2O und O).

Wird starke Salpetersäure unter Atmosphärendruck wiederholt der Destillation unterworfen, so steigt ihr Siedepunkt fortgesetzt, während die Säure stets schwächer wird, so daß zum Schluß eine wäßrige Lösung von HNO_3 resultiert, welche 68 % Säure enthält und konstant bei 120·5° kocht. Dasselbe Gemenge erhält man auch, wenn man von verdünnter Säure ausgeht und diese destilliert; man hat hier also analoge Erscheinungen wie bei der Destillation der Salzsäure (**29**).

Die Salpetersäure ist in wäßriger Lösung zu einem sehr großen Betrag in Ionen gespalten; sie ist eine der stärksten Säuren, die man kennt.

Wird die Salpetersäure mit Metallen in Berührung gebracht, so entstehen die salpetersauren Salze (Nitrate), aber ohne Wasserstoffentwicklung, weil ein Teil der vorhandenen Säure durch den nascenten Wasserstoff reduziert wird. Die Nitrate sind alle in

Wasser leicht löslich. Die Einwirkung von Salpetersäure auf die Metalle ist verschiedenartig. Gold und Platin werden nicht davon angegriffen. Silber, Quecksilber und Kupfer werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyd gelöst. Dieses und die andern Stickoxyde beschleunigen katalytisch die Auflösung solcher Metalle in hohem Grade, denn Salpetersäure, welche vollkommen frei von Stickoxyden ist, löst diese Metalle nicht auf; die Reaktion beginnt jedoch augenblicklich, wenn ein wenig von diesen Stoffen hinzugefügt wird. Man kann annehmen, daß beim Erwärmen von Salpetersäure eine Spur von Stickoxyden entsteht, welche zusammen mit der Temperaturerhöhung die Auflösung beschleunigt. Eisen, Zink, Magnesium reduzieren Salpetersäure zu Stickoxydul und selbst zu Ammoniak. Durch Einwirkung von Eisenpulver und verdünnter Schwefelsäure erfolgt die Reduktion der Salpetersäure zu NH_3 in verdünnter Lösung sogar quantitativ. Es sind auch verschiedene denitrifizierende Bakterienarten bekannt; von ihnen ist der Bac. pyocyaneus am besten studiert.

Salpetersäure wirkt häufig als kräftiges Oxydationsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Wird Schwefel damit gekocht, so geht er über in Schwefelsäure, Phosphor in Phosphorsäure; wird ein Stückchen glühende Holzkohle auf die konzentrierte Säure geworfen, so brennt es weiter unter starkem Glühen; in allen diesen Fällen entstehen die höchsten Oxydationsstufen. Technisch wird die Salpetersäure besonders auf organischem Gebiete verwendet.

Die Zusammensetzung der Salpetersäure kann aus der ihres Anhydrides abgeleitet werden. Eine abgewogene Menge davon wird in Wasser gebracht; es bildet sich Salpetersäure, welche mit Barytwasser neutralisiert wird. Durch Eindampfen kann man bestimmen, wieviel Gewichtsteile Baryumoxyd BaO sich mit N_2O_5 vereinigt haben. Es ergibt sich, daß 153·2 Gewichtsteile = 1 BaO sich mit 108·08 Gewichtsteilen = 1 N_2O_5 verbinden; die Formel des Baryumnitrats ist demnach $Ba(NO_3)_2$, daher muß die der Salpetersäure selbst HNO_3 sein.

Derivate der Stickstoffsäuren.

128. Bei der Besprechung der Schwefelsäurefabrikation (**86**) ist bereits von den Kammerkristallen HSO_5N die Rede gewesen; sie bilden sich bisweilen in den Bleikammern, wenn nicht genug Wasserdampf zugeführt wird; man kann ihre Entstehung nach der folgenden Gleichung formulieren:

$$2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = 2SO_5NH.$$

Die gewöhnliche Darstellungsweise für diese Substanz ist, daß

man sorgfältig getrocknete schweflige Säure in abgekühlte rauchende Salpetersäure leitet:

$$SO_2 + HNO_3 = SO_5NH.$$

Die erhaltene Kristallmasse wird auf porösem Ton im Exsikkator von der anhängenden Flüssigkeit befreit.

Die Kammerkristalle bilden eine grob kristallisierte farblose Masse, welche bei 73° schmilzt.

Durch Wasser werden sie augenblicklich in Schwefelsäure und salpetrige Säure zerlegt:

$$SO_5NH + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2.$$

Aus diesem Grunde faßt man die Verbindung als das gemischte Anhydrid der Schwefelsäure und der salpetrigen Säure auf. Nach **90** kann der Schwefelsäure die Struktur $SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}$ zugeschrieben werden. Der salpetrigen Säure kommt die Struktur HO·NO zu, weil man in derselben eine Hydroxylgruppe annimmt (**129**). Für die Kammerkristalle folgt daraus:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O\boxed{H + HO}NO\end{matrix} \longrightarrow SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown ONO\end{matrix};$$

da die Atomgruppe NO den Namen Nitrosyl erhalten hat, ist der rationelle Name für die Verbindung Nitrosylschwefelsäure.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird Nitrosylschwefelsäure unverändert gelöst; diese Lösung ist sehr beständig; sie kann z. B. ohne Zersetzung destilliert werden. Sie entsteht bei der Schwefelsäurefabrikation im Gay-Lussac-Turm und heißt nitrose Säure. Durch Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung anfänglich nicht verändert, bis ihr spez. Gewicht 1·55 bis 1·50 (51 bis 48° B.) beträgt; dann entweichen, vornehmlich beim Erwärmen, die Stickstoffoxyde. Durch Einwirkung von Wasser und schwefliger Säure auf die nitrose Säure tritt die folgende Umsetzung ein:

$$2SO_2\begin{matrix}\diagup ONO \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H_2O + SO_2 = 3SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2NO.$$

Diese Reaktion findet im Glover-Turm statt.

Es ist in der Technik von großer Wichtigkeit, die Menge Stickstoff, welche die nitrose Säure enthält, zu bestimmen; dies geschieht z. B. so: man schüttelt die Säure mit Quecksilber, wobei alle gelösten Stickstoffverbindungen in Form von NO abgegeben werden, und mißt das entwickelte Gas.

Eine andere Methode besteht in der Zersetzung von nitroser Säure mit sehr viel Wasser und Titration der gebildeten HNO_2 mit Permanganat (**126**).

129. Nitrosylchlorid NOCl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein rotgelbes Gas, das durch Abkühlen auf -20^0 zu einer roten Flüssigkeit verdichtet wird, die bei $+2^0$ siedet. Diese Verbindung entsteht durch direkte Vereinigung von NO und Cl; die beste Darstellungsweise ist die, daß man Kammerkristalle mit sorgfältig getrocknetem Kochsalz vorsichtig erwärmt:

$$SO_2\begin{cases}ONO \\ OH\end{cases} + NaCl = SO_2\begin{cases}ONa \\ OH\end{cases} + NOCl.$$

Durch Wasser wird NOCl in salpetrige Säure und Salzsäure zersetzt:

$$NOCl + H_2O = NO{\cdot}OH + HCl;$$

man darf es deshalb als das Chlorid der salpetrigen Säure (**130**) auffassen.

Beim Vermischen von Salzsäure und Salpetersäure entsteht eine Flüssigkeit, welche neben diesen beiden Säuren Chlor und Nitrosylchlorid enthält:

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl + Cl_2.$$

Diese Flüssigkeit löst (vermöge ihres Chlorgehaltes) die edlen Metalle, sogar Gold (den König der Metalle) auf; sie hat daher den Namen Königswasser (aqua regia) erhalten; dasselbe war bereits den Alchimisten bekannt, welche es durch Auflösen von Salmiak NH_4Cl in Salpetersäure bereiteten.

Einige andere Stickstoffverbindungen.

130. In der organischen Chemie kennt man Derivate der Säuren, welche dadurch entstehen, daß ihre Hydroxylgruppe durch Halogen oder durch die Amidogruppe ersetzt ist. Erstere Körper heißen Säurechloride, letztere Säureamide. Von anorganischen Säurechloriden lernten wir bereits die der Schwefelsäure kennen (**90**). Ferner ist Nitrosylchlorid ein Säurechlorid. Einige anorganische Säureamide sollen hier noch kurz aufgeführt werden.

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Sulfurylchlorid in Chloroform entsteht unter andern das Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$:

$$SO_2\begin{array}{|cc|c}Cl & H & NH_2 \\ \hline Cl + & H & NH_2\end{array} \longrightarrow SO_2\begin{cases}NH_2 \\ NH_2\end{cases}.$$

Diese Verbindung bildet große farblose Kristalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 81^0 schmelzen. Durch Alkali wird sie in das Salz der Amidosulfonsäure $SO_2\begin{cases}OH \\ NH_2\end{cases}$ umgewandelt. Diese Säure ist sehr beständig, in Wasser wenig löslich und bildet farblose rhombische Prismen.

Durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Kaliumnitrit entsteht ein kristallinischer Niederschlag; diese Verbindung wird, da man ihr nach Raschig die Strukturformel $N(SO_3K)_3 + 2H_2O$ gibt, aufgefaßt als Ammoniak, in welchem drei Wasserstoffatome durch Sulfogruppen (SO_3K) ersetzt sind:

$$KNO_2 + 3K_2SO_3 + 2H_2O = N(SO_3K)_3 + 4KOH.$$

Sie führt den Namen nitrilosulfonsaures Kali. Wenn dieselbe kurze Zeit

mit Wasser gekocht wird oder besser, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet einen Tag stehen läßt, bildet sich imidosulfonsaures Kali:

$$N(SO_3K)_3 + H_2O = NH(SO_3K)_2 + KHSO_4.$$

Setzt man das Kochen mit Wasser längere Zeit fort, so erhält man Amidosulfonsäure:

$$N(SO_3K)_3 + 2H_2O = NH_2SO_3H + K_2SO_4 + KHSO_4.$$

Derartige Derivate sind auch vom Hydroxylamin bekannt; das Kaliumsalz der Hydroxylamindisulfonsäure $HO \cdot N(SO_3K)_2 + 2H_2O$ entsteht, wenn Lösungen von saurem Kaliumsulfit und Kaliumnitrit vermischt werden:

$$KNO_2 + 2KHSO_3 = HON(SO_3K)_2 + KOH.$$

Durch Kochen mit Wasser bildet sich aus dieser Verbindung Hydroxylamin

$$HON(SO_3K)_2 + 2H_2O = HONH_2 + 2SO_4KH.$$

Das Amid der Salpetersäure, das Nitramid $NH_2—NO_2$ ist bisher nur aus einer organischen Verbindung, dem Nitrourethan $CO\begin{matrix}\diagup NH—NO_2 \\ \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ von THIELE erhalten worden. Es ist kristallisiert, farblos und schmilzt unter Zersetzung bei 72°. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer; es ist äußerst unbeständig, schon beim Mischen mit Kupferoxyd, Glaspulver und dergl. zersetzt es sich. Durch Alkalien, sogar durch Natriumacetat, wird es bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich in Stickstoffoxydul und Wasser zerlegt.

Phosphor.

131. Der Phosphor kommt in der Natur nicht in freiem Zustand vor, da er sich sehr leicht mit Sauerstoff verbindet. Dagegen sind phosphorsaure Salze sehr verbreitet und kommen in großen Mengen vor. Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, Phosphorit, wird in beträchtlichen Lagern angetroffen; viel vorkommende Phosphate sind ferner: Apatit $3Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$ (oder $CaFl_2$), Wavellit $4AlPO_4 + 2Al(OH)_3 + 9H_2O$, und Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$. Phosphate kommen in kleiner Menge auch im Granit und in vulkanischen Gesteinen vor; durch die Verwitterung derselben geraten sie in die Ackererde. Land von mittlerer Fruchtbarkeit enthält ca. 0·1 °/₀ P_2O_5. Die Knochen bestehen zu einem beträchtlichen Teil aus Tricalciumphosphat.

Der Phosphor ist schon lange bekannt; 1674 entdeckte ihn der Alchimist BRAND in Hamburg, indem er eingedampften Urin mit Sand in einer irdenen Retorte erhitzte. SCHEELE bereitete den Phosphor zuerst aus Knochen nach einem Verfahren, welches in der Hauptsache noch jetzt hierzu benutzt wird.

Zur Darstellung von Phosphor dienen gebrannte Knochen oder Phosphorit als Ausgangsmaterial. Man behandelt dasselbe mit Schwefelsäure:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Das entstehende Mono-Calciumphosphat wird mit Kohle vermischt und in der Wärme getrocknet. Es geht dabei in Metaphosphat über:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Schließlich wird das Gemenge in kleinen flaschenförmigen tönernen Retorten sehr stark geglüht, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C = Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + 4P.$$

Der Phosphor destilliert ab und wird unter Wasser aufgefangen.

Gegenwärtig wird der Phosphor auch auf elektrischem Wege bereitet, indem man ein Gemenge von Calciumphosphat, Sand (SiO_2) und Kohle der Hitze des elektrischen Lichtbogens aussetzt.

Vor der Verarbeitung auf Phosphor werden die Knochen noch verschiedenen Voroperationen unterworfen. In einigen Fällen werden sie erst (durch Extraktion mit Benzin) entfettet, dann mit Dampf von hoher Spannung behandelt, wodurch die organische Masse (die Knorpelsubstanz) in Leim verwandelt wird. Der Rückstand besteht fast nur aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und wird, wie angegeben, weiter auf Phosphor verarbeitet.

In andern Fällen werden die Knochen einer trocknen Destillation unterworfen, wodurch Dippel's Tieröl erhalten wird, welches eine Anzahl wichtiger organischer Basen enthält. In den Retorten bleibt Knochenkohle („Tierkohle") zurück, welche in großem Maßstab in den Zuckerfabriken gebraucht wird, um die Zuckerlösungen zu entfärben. Erst wenn sie hier abgenutzt ist, wird die Tierkohle auf Phosphor verarbeitet.

Der so gewonnene Phosphor ist durch mechanisch beigefügte Kohleteilchen geschwärzt und enthält noch andere Verunreinigungen. Man kann ihn reinigen, indem man ihn unter Wasser schmilzt und durch ein Stück Gemsleder preßt; dem geht meist noch eine Behandlung mit einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure und Kaliumdichromat voraus, wodurch die Verunreinigungen wegoxydiert werden. Zum Schluß wird der Phosphor in Stangen gegossen und gelangt so in den Handel.

132. *Physikalische Eigenschaften.* Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, kristallinisch, von lichtgelber Farbe und hat das spez. Gewicht 1·83 bei 10°. In der Kälte ist er infolge seines kristallinischen Zustandes brüchig; über 15° wird er weich, wachsartig und schmilzt bei 44·4° zu einer gelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Sein Siedepunkt liegt bei 290°; er verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf. Durch das Sonnenlicht wird er gelb und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen, rötlich-weißen Schicht. Der Phosphor ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Äther, aber leicht in Schwefelkohlenstoff, aus dem er in regulären Kristallen kristallisiert.

Die **Dampfdichte** des Phosphors beträgt bei Temperaturen zwischen 515° und 1040° 4·58 bis 4·50 für Luft = 1. Sein Molekulargewicht ist daher 123·84. Da nun die kleinste Menge Phosphor, die in 1 Mol der zahlreichen untersuchten Phosphorverbindungen vorkommt, 31 g ist, diese Zahl daher das Atomgewicht dieses Elementes vorstellt, so muß sein Molekül aus $\frac{123 \cdot 84}{31}$, d. h. aus 4 Atomen bestehen. Erst bei Temperaturen zwischen 1500 bis 1700° nimmt die Dampfdichte beträchtlich ab, ohne jedoch noch den Wert für Moleküle P_2 völlig zu erreichen. Durch die kryoskopische Methode (d. h. durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung) hat man gefunden, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur das Molekül des Phosphors aus 4 Atomen besteht.

133. *Allotrope Zustände.* Der gewöhnliche oder gelbe Phosphor kann durch Erhitzen auf 250 bis 300° (natürlich bei Luftausschluß) in ein rotbraunes Pulver umgewandelt werden, den roten Phosphor. Setzt man dem gelben Phosphor ein wenig Jod zu, so erfolgt diese Umsetzung bereits unter 200°. Roter Phosphor wird in großem Maßstabe dargestellt, indem man gelben in geschlossenen eisernen Cylindern einige Minuten auf 250 bis 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit Schwefelkohlenstoff und mit Natronlauge behandelt, um die geringe Menge nicht veränderten gelben Phosphors zu entfernen.

Der rote Phosphor weicht in seinen Eigenschaften beträchtlich von dem gelben ab; ersterer ist nicht, letzterer sehr giftig; der rote Phosphor verändert sich nicht an der Luft und ist nicht schmelzbar. Sein spez. Gewicht ist 2·106; er löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff. Retgers hat gezeigt, daß er zum Teil kristallisiert ist. Ferner ist er geruchlos, während der gelbe Phosphor infolge der Bildung von Ozon (**36**) einen eigentümlichen Geruch verbreitet. Beim Erhitzen an der Luft entzündet er sich erst bei 260°; überhaupt ist er viel weniger reaktionsfähig als der gelbe Phosphor.

Gelber Phosphor kann bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt lange erhalten werden; trotzdem muß derselbe als labile Modifikation aufgefaßt werden; denn bei erhöhter Temperatur, und um so rascher, je höher die Temperatur wird, geht er unter Wärmeentwicklung in einen mehr stabilen Zustand über. Die relative Beständigkeit des labilen Zustandes ist nur eine Folge der außerordentlich geringen Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

Gelber Phosphor kann zurückgewonnen werden aus rotem, wenn man letzteren destilliert und die Dämpfe rasch abkühlt. Diese ge-

langen nämlich dabei in ein Temperaturgebiet, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit von gelb in rot nahezu null ist; sie kondensieren sich dann in erstgenannter Form. Denn eine allgemeine Regel sagt, daß, wenn eine Substanz in verschiedenen Modifikationen existiert, die labilste Form zuerst auftritt.

Der rote Phosphor ist ein Polymeres des gelben, d. h. sein Molekül besteht aus einer größeren Anzahl von Atomen. SCHENCK hat dies gezeigt mittels einer Methode, welche der in **51** dargelegten analog ist, indem er eine Lösung von gelbem Phosphor in Phosphortribromid auf 172° erhitzte und die Menge roten Phosphors bestimmte, welche sich nach gemessenen Zeiten abgeschieden hatte. Berechnet man nach diesen Daten K (**51**), so erhält man nur dann einen konstanten Wert, wenn zu dessen Berechnung die Gleichung der bimolekularen Reaktion benutzt wird. Das Zusammentreten zweier Moleküle P_4 stellt jedoch wahrscheinlich nur die erste Phase jener Umwandlung dar, indem sich die Moleküle P_8 dann noch weiter polymerisieren. Auch in einigen andern Fällen hat sich ergeben, daß Reaktionen höherer Ordnung in mehrere von niedrigerer Ordnung zerlegt werden können (**147, 180, 185**).

134. *Chemische Eigenschaften.* Der Phosphor besitzt eine große Affinität zu vielen Elementen; er verbindet sich direkt mit allen Elementen außer Stickstoff und Kohlenstoff; und zwar geschieht dies in manchen Fällen mit großer Heftigkeit, so wenn gelber Phosphor mit Schwefel oder mit Brom zusammengebracht wird. Einige Metallverbindungen (Metallphosphüre) heißen Phosphorbronzen (**199**). Besonders charakteristisch ist die sehr starke Affinität des Phosphors zum Sauerstoff; gelber Phosphor entzündet sich bereits bei 40° an der Luft, so daß Berührung mit einem heißen Glasstab genügt, um ihn zu entzünden. Er verbrennt hierbei unter intensiver Licht- und Wärmeentwicklung zu Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Infolge dieser starken Affinität zum Sauerstoff ist der Phosphor ein sehr kräftiges Reduktionsmittel. Schwefelsäure wird durch Erwärmen mit Phosphor zu SO_2 reduziert; konzentrierte Salpetersäure wirkt mit explosiver Heftigkeit oxydierend ein; verdünnte Säure entwickelt nitrose Dämpfe, indem sie den Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert. Aus vielen Metallsalzen scheidet der Phosphor die Metalle ab, zum Teil unter Bildung von Phosphüren. Silbernitrat z. B. gibt mit Phosphor Ag und Ag_3P; beim Erwärmen mit einer Lösung von Kupfersulfat scheidet sich Cu_3P_2 Kupferphosphür ab.

135. Die langsame Oxydation von Phosphor durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ist von einer bläulichen Lichterscheinung begleitet. Dieses Leuchten des Phosphors ist namentlich im Dunkeln sehr deutlich zu erkennen.

Das Auftreten dieses Leuchtens ist von verschiedenen Umständen abhängig, von denen einige noch sehr rätselhaft sind. Die Oxydation und damit das Leuchten wird z. B. gehemmt durch die Anwesenheit von Spuren einiger

Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Ammoniak u. s. w. Ferner ist das Leuchten abhängig von der Temperatur; unter 10° wird es äußerst schwach. Sehr merkwürdig ist der Einfluß des Gasdruckes; bei gewöhnlicher Temperatur leuchtet der Phosphor in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck nicht; wird der Druck jedoch verkleinert, so erreicht man eine Grenze, bei der das Leuchten beginnt; diese beträgt bei 15° 666 mm, bei 19·2° 760 mm Quecksilber; die Oxydation erfolgt daher in verdünntem Sauerstoff (wie man ihn z. B. auch durch Mischen mit einem andern Gas, z. B. Stickstoff, erhält) kräftiger, als in konzentriertem. van Marum hat schon 1798 beobachtet, daß ein Stückchen Phosphor in einem geschlossenen Gefäß auf Watte gelegt (welche als schlechter Wärmeleiter dient) um so stärker leuchtet, je weiter man den Sauerstoff auspumpt und in sehr verdünntem Gas sich sogar entzünden kann.

Die Erscheinung, daß Oxydationen bei Verminderung des Sauerstoffdruckes energischer verlaufen, ist noch in manchen andern Fällen (s. z. B. 137) wahrgenommen worden.

Nachweis des Phosphors. Vergiftungen durch gelben Phosphor kommen zuweilen vor; um in solchen Fällen ihn nachzuweisen, benutzt man seine Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten. Der Mageninhalt, den man auf Phosphor prüfen will, wird mit Wasser verdünnt in einen Destillierkolben gebracht, welcher durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr mit einem Kühler verbunden ist. Beim Erhitzen des Kolbens destilliert Wasser mit ein wenig Phosphordampf über; wenn der ganze Apparat ins Dunkle gesetzt wird, nimmt man bei dieser Destillation einen leuchtenden Ring an der Stelle wahr, wo sich der Wasserdampf in dem Kühler kondensiert, d. h. wo der Phosphordampf mit Luft zusammentrifft. Das Destillat enthält Phosphorsäure (Probe von Mitscherlich).

Verwendung. Phosphor dient hauptsächlich zur Fabrikation von Zündhölzchen. Bei dem älteren Verfahren wurden die Hölzchen mit dem einen Ende in geschmolzenen Schwefel getaucht, sodann in eine breiige, aus Gummi, einem Oxydationsmittel (z. B. Braunstein) und gelbem Phosphor bestehende Masse. Durch Reiben an einer rauhen Fläche entzünden sie sich. Diese Zündhölzchen waren infolge ihres Gehaltes an gelbem Phosphor sehr giftig und daneben auch sehr feuergefährlich. Ihre Fabrikation war für die Arbeiter sehr gesundheitschädlich; in Deutschland und in der Niederlande ist daher ihre Herstellung verboten. Sie sind fast vollständig durch die schwedischen Zündhölzchen (zuerst in Jönköping hergestellt), welche diese Mängel nicht besitzen, verdrängt. Bei ihnen besteht der Kopf hauptsächlich aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelantimon; um sie zu entzünden, bedarf man einer Reibfläche, welche unschädlichen roten Phosphor enthält; dadurch ist Entzündung durch zufällige Reibung ausgeschlossen. Neuerdings werden Zündhölzchen in den Handel gebracht, welche

gerade so angefertigt werden wie die älteren, aber statt gelbem Phosphor eine ungiftige Schwefelphosphorverbindung enthalten; sie sind durch Streichen auf jeder rauhen Fläche entzündbar.

Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff.

Es sind drei Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff bekannt: 1) gasförmiger Phosphorwasserstoff PH_3 (bisweilen Phosphin genannt), 2) flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4 und 3) fester Phosphorwasserstoff $(P_2H)_x$.

Phosphorwasserstoff PH_3 (Phosphin).

136. Diese Verbindung kann aus den Elementen dargestellt werden, indem Phosphor mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, also mit nascentem Wasserstoff, in Berührung gebracht wird; sie ist dann jedoch mit einer großen Menge Wasserstoff vermischt.

Vollkommen rein erhält man PH_3 durch Zersetzung von Jodphosphonium PH_4J (s. hierunter); dieser Stoff spaltet sich, wenn er mit Wasser (oder mit Kali) in Berührung kommt, in PH_3 und HJ; Phosphorwasserstoff entweicht und HJ bleibt in der Flüssigkeit zurück.

Auch die Bildung von Phosphorwasserstoff beim Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure ist ein Beispiel für dessen Entstehung durch direkte Zersetzung von Phosphorverbindungen:

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4H_3PO_3} = PH_3 + \underset{\text{Phosphorsäure}}{3H_3PO_4}.$$

Die gewöhnliche Darstellungsweise von PH_3 ist die Einwirkung von Phosphor auf Kali:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + \underset{\text{K-hypophosphit}}{3H_2KPO_2}.$$

Die Reaktion ist in Wirklichkeit komplizierter, als diese Gleichung angibt; denn es entstehen zugleich auch Wasserstoff, P_2H_4 u. a.

Infolge der Anwesenheit von dampfförmigem P_2H_4, welches selbstentzündlich ist, entzündet sich jede Gasblase an der Luft sofort, wobei sich ein meist ringförmiger Rauch von P_2O_5 bildet (Fig. 40). Wegen dieser Selbstentzündlichkeit muß das Gefäß, in welchem aus Kali und Phosphor das Gas entwickelt wird, mit Flüssigkeit möglichst gefüllt sein oder ein Wasserstoffstrom durch den Apparat hindurchgeleitet werden; ferner muß das Gasentwicklungsrohr in warmes Wasser ausmünden, damit es nicht durch mitgerissenen Phosphor verstopft wird. Wenn man das Gas durch Salzsäure oder Alkohol leitet, wird der Phosphorwasserstoff von P_2H_4 befreit und ist dann nicht mehr selbstentzündlich.

Eine Bildung von Phosphorwasserstoff durch Einwirkung von Wasserstoff auf Phosphorverbindungen ist nicht bekannt; dagegen wohl seine Bildung durch Einwirkung von Phosphor- auf Wasserstoffverbindungen. Denn Phosphorcalcium wird durch Wasser oder verdünnte Salzsäure unter Bildung von PH_3 zersetzt:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3.$$

Auch die Phosphüre des Zinks, Eisens, Zinns oder Magnesiums werden durch verdünnte Säuren unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt.

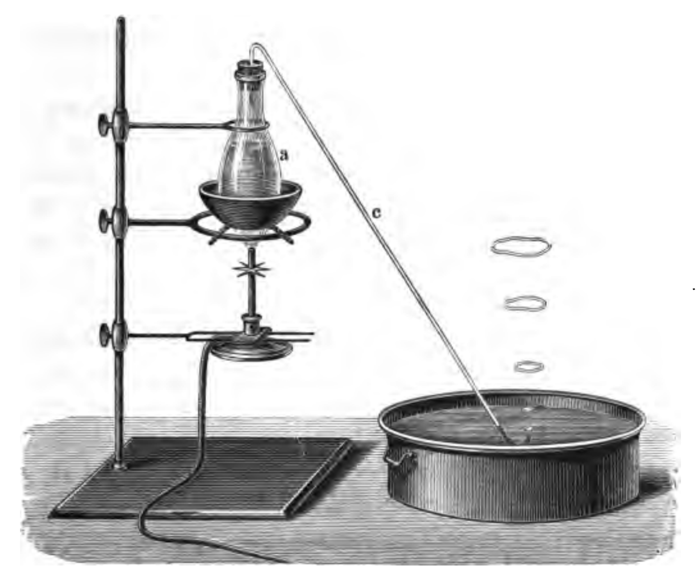


Fig. 40. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Physikalische Eigenschaften. PH_3 ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas; er ist flüssig bei -85^0 und fest bei $-133^0{\cdot}5$. Er hat einen eigenartigen unangenehmen Geruch, der an faule Fische erinnert. In Wasser ist er wenig löslich, mehr in Alkohol. Er ist sehr giftig.

137. *Chemische Eigenschaften.* Der Phosphorwasserstoff verbrennt sehr leicht, dabei entsteht Phosphorsäure. Mit Sauerstoff von gewöhnlichem Druck gemischt bleibt er unverändert; wird der Druck des Gasgemisches jedoch vermindert, so erfolgt eine Explosion. Dieses Verhalten erinnert an das des Phosphors, bei dem das Leuchten (Oxydation) auch erst unterhalb einer bestimmten Druckgrenze erfolgt (**135**).

Die Verbrennung des Phosphorwasserstoffes wird summarisch durch die Gleichung:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

ausgedrückt. Danach würde der Prozeß hexamolekular sein (**50**). Das erste Stadium der Reaktion ist jedoch bimolekular, wie mittels einer Methode, welche der in **51** erwähnten ähnlich ist, nachgewiesen werden kann. Es entspricht scharf der folgenden Gleichung:

$$PH_3 + O_2 = \underset{\text{meta-phosphorige Säure}}{PO_2H} + H_2.$$

wenn die Gase im verdünnten Zustande langsam ineinander diffundieren.

Allgemein hat sich, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, ergeben, daß die Reaktionsmechanismen überaus einfach sind und die chemischen Prozesse fast immer mono- oder bimolekular verlaufen. Wird demnach der quantitative Verlauf einer Reaktion durch eine Gleichung wiedergegeben, welche ein Zusammenwirken mehrerer Moleküle ausdrückt, so sind darin wahrscheinlich mehrere nacheinander sich abspielende Vorgänge zusammengefaßt.

Der Phosphorwasserstoff kann sich direkt mit Halogenwasserstoffsäuren zu Verbindungen PH_4X (X = Halogen) vereinigen; er zeigt darin also Analogie mit NH_3. Die bekannteste dieser Verbindungen ist PH_4J Jodphosphonium, eine gut kristallisierte, farblose Verbindung, welche entsteht, wenn HJ und PH_3 trocken gemischt werden.

Leichter kann diese Verbindung erhalten werden, wenn man eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Jod versetzt, den Schwefelkohlenstoff abdestilliert und nun langsam unter gelindem Erwärmen Wasser zufügt; Jodphosphonium sublimiert dann. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$5J + 9P + 16H_2O = 5PH_4J + 4H_3PO_4.$$

Das Phosphoniumjodid ist, wie in **136** bereits erwähnt, sehr zersetzlich; dies gilt noch mehr vom Bromphosphonium, welches ebenfalls fest ist, aber bereits bei 30° völlig in PH_3 und HBr dissoziiert ist; Chlorphosphonium ist sogar bei gewöhnlicher Temperatur und Druck dissoziiert und kann nur unterhalb 14° oder bei über 20 Atmosphären Druck existieren. Bei diesen Eigenschaften ist es nicht zu verwundern, daß Phosphonium PH_4 — ebensowenig wie Ammonium NH_4 — nicht isoliert werden kann. Mit andern als Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich PH_3 nicht. Aus allem diesem geht hervor, daß PH_3 sehr viel schwächer basisch ist als NH_3.

Der Phosphorwasserstoff besitzt reduzierende Eigenschaften. Aus Lösungen von Silbernitrat oder Kupfersulfat schlägt er ein Gemenge von Metall und Phosphür nieder; man kann hiervon Gebrauch machen, um aus einem Gasgemisch PH_3 wegzunehmen. — Beim Mischen mit Chlor explodiert er heftig unter Bildung von HCl und PCl_3.

Die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffes ist dadurch bestimmt worden, daß ein bekanntes Volumen dieses Gases durch ein erhitztes Rohr geleitet wurde, in dem sich Kupfer-Drehspäne befanden. Das Kupfer vereinigt sich dabei mit dem Phosphor zu Phosphür, so daß die Gewichtszunahme des Rohres den Phosphorgehalt angibt; der entstehende freie Wasserstoff wird aufgefangen und gemessen. Bei diesem Versuch ergab sich, daß in 34 Gewichtsteilen dieses Gases 31 Gewichtsteile P und 3 Gewichtsteile H vorhanden waren, so daß bei bekanntem Atomgewicht dieser Elemente die empirische Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffes durch die Formel PH_3 ausgedrückt wird. Dieselbe gilt auch für das Molekül, weil das spezifische Gewicht dieses Gases 17 ($H = 1$), also sein Molekulargewicht 34 ist. Dem entspricht der Befund bei der Zersetzung des Phosphorwasserstoffes durch Induktionsfunken oder durch den elektrischen Lichtbogen; es entstehen aus 1 Vol. PH_3 $1^1/_2$ Vol. Wasserstoff und amorpher Phosphor, welcher sich an den Wänden des Rohres und auf den Platindrähten bezw. Kohlespitzen absetzt:

$$\underset{\text{2 Vol.}}{2PH_3} = \underset{\text{3 Vol.}}{3H_2} + \underset{\text{fest.}}{2P.}$$

Flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4.

138. Diese Verbindung entsteht in einigen Fällen als Nebenprodukt bei der Darstellung von PH_3. Vornehmlich entsteht sie bei der Zersetzung von Calciumphosphür mit Wasser. Sie entsteht auch aus PH_3 durch Einwirkung von verschiedenen Oxydationsmitteln, u. a. von NO_2 durch welches der gewöhnliche Phosphorwasserstoff selbstentzündlich gemacht werden kann. Aus dem Gemisch von PH_3 und P_2H_4 kann man letzteres isolieren, wenn man das Gasgemisch durch ein stark abgekühltes Rohr leitet; P_2H_4 verdichtet sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 57—58° siedet (unter 735 mm) und das spez. Gewicht 1·01 hat. Sie ist sehr zersetzlich und läßt sich nicht aufbewahren, da sie sich rasch in PH_3 und festes P_4H_2 umwandelt. Die gleiche Zersetzung wird auch durch Salzsäure bewirkt. Sie muß im Dunkeln kondensiert werden, da die Zersetzung besonders im Sonnenlicht erfolgt. Die empirische Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel PH_2; da der Phosphor jedoch dreiwertig ist, nimmt man P_2H_4, d. h. PH_2—PH_2 als Formel des Moleküls an; der flüssige Phosphorwasserstoff wird dadurch in Parallele mit dem Hydrazin gesetzt.

Fester Phosphorwasserstoff (P_2H_x).

139. Diese Verbindung wird durch Zersetzung von P_2H_4 erhalten; am leichtesten, wenn man PH_3, beladen mit P_2H_4-Dampf, in konzentrierte Salzsäure leitet; es scheidet sich dann ein gelbes Pulver von der empirischen Zusammensetzung P_2H ab, dessen Molekulargewicht bisher nicht bestimmt werden konnte. Durch Erhitzen (in CO_2) wird er in Phosphor und Wasserstoff zerlegt; an der Luft erhitzt, entzündet er sich bei 160°. Er ist in Wasser nicht löslich.

Halogenverbindungen des Phosphors.

Mit allen vier Halogenen vereinigt sich der Phosphor zu Verbindungen von der Form PX_3 und PX_5; am wichtigsten sind die Chloride.

Phosphortrichlorid PCl_3.

140. Diese Verbindung wird durch direkte Vereinigung der Elemente dargestellt. Zu diesem Zweck wird in einer Retorte über gelbem Phosphor ein kräftiger Strom trocknen Chlorgases

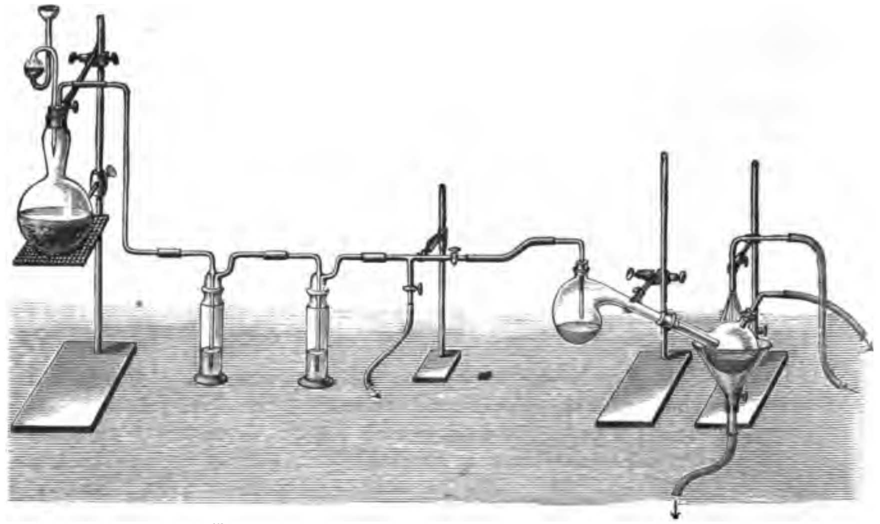


Fig. 41. Darstellung von Phosphortrichlorid.

geleitet (Fig. 41). Der Phosphor verbrennt mit fahler Flamme und es destilliert in die gekühlte Vorlage ein Gemisch von PCl_3 und PCl_5 über. In dieses bringt man ein wenig gelben Phosphor, um PCl_5 in PCl_3 überzuführen, und destilliert aufs neue.

Physikalische Eigenschaften. PCl_3 ist eine farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch, die bei 76° siedet, bei — 115° noch nicht fest ist und bei 0° das spez. Gewicht 1·61294 hat.

Chemische Eigenschaften. Durch Wasser wird PCl_3 sehr schnell zersetzt unter Bildung von Salzsäure und phosphorige Säure:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl;$$

infolge dieser Zersetzung raucht es an feuchter Luft. Durch weitere Behandlung mit Chlor wird es in PCl_5 verwandelt.

Phosphorpentachlorid PCl_5.

141. Zur Darstellung dieses Stoffes leitet man Chlor über PCl_3. Alsbald beginnt die Bildung feiner gelbweißer Kristalle, schließlich wird die ganze Masse fest; alles ist dann in PCl_5 übergeführt. Dieser Körper raucht stark an feuchter Luft, weil er durch Wasser augenblicklich zersetzt wird, indem Salzsäure und Phosphorsäure entstehen. Beim Erhitzen sublimiert er, ohne zu schmelzen; beim Übergang in den gasförmigen Zustand spaltet er sich schon bei niedriger Temperatur in PCl_3 und Cl_2; diese Dissoziation wird bei 300° vollständig, denn dann beträgt die Dampfdichte die Hälfte der für PCl_5 berechneten. Der Dampf des PCl_5, welcher bei niederer Temperatur nahezu farblos ist, nimmt dadurch bei höherer Temperatur die Farbe des Chlors an. Die Dissoziationsprodukte PCl_3 und Cl_2 lassen sich durch Diffusion voneinander trennen. In einer Atmosphäre von PCl_3 verdampft PCl_5 fast ohne jede Zersetzung (**51**).

Durch Zusammenbringen mit wenig Wasser geht PCl_5 in $POCl_3$ Phosphoroxychlorid über:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Mit viel Wasser gibt es Phosphorsäure und Salzsäure.

PCl_5 findet in der organischen Chemie Verwendung, um Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen. Zu demselben Zwecke kann es auch für anorganische Verbindungen gebraucht werden. Schwefelsäure z. B. reagiert mit PCl_5 in folgender Weise (**93**):

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + PCl_5 = SO_2\left\langle\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + POCl_3 + HCl.$$

Phosphoroxychlorid $POCl_3$.

142. Zur Darstellung dieser Verbindung oxydiert man Phosphortrichlorid mit Natriumchlorat:

$$3PCl_3 + NaClO_3 = 3POCl_3 + NaCl.$$

Die Reaktion ist sehr heftig. Um sie zu mäßigen, überschichtet man Natriumchlorat mit schon vorhandenem Phosphoroxychlorid und läßt das Trichlorid langsam zutropfen. Neben diesem Verfahren dient Erhitzen von PCl_5 mit P_2O_5 als Darstellungsmethode:

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3.$$

Phosphoroxychlorid ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, die bei 107·2° siedet und, wenn erstarrt, bei —1·5° schmilzt. Es besitzt das spez. Gewicht 1·7118 bei 0°.

In Berührung mit Wasser, mit dem es sich nicht mischt, verwandelt es sich langsam in Phosphorsäure und Salzsäure:

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl.$$

Die Verbindungen des Phosphors mit den übrigen Halogenen

143. sind den Chlorderivaten sehr analog. Sie werden ebenfalls durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellt; da die Reaktion jedoch sehr heftig ist, muß man sie mäßigen, indem man den Phosphor und das Halogen getrennt in Schwefelkohlenstoff löst, diese Lösungen langsam zusammengießt und sodann das Lösungsmittel abdestilliert. Für die Fluoride hat man spezielle Darstellungsmethoden. Durch Wasser werden diese Verbindungen ebenso wie die entsprechenden Chloride zersetzt, die Fluoride nur langsam.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen kann in folgender Weise ermittelt werden. Bei der Zersetzung durch Wasser liefern sie Phosphorsäure oder phosphorige Säure und Halogenwasserstoffsäure, so daß durch die Bestimmung der Mengen dieser Säuren die Mengen Phosphor und Halogen, welche vorhanden sind, gefunden werden. Ferner gelangt man durch Messung der Dampfdichte zum Molekulargewicht, wobei jedoch im Auge zu behalten ist, daß die Verbindungen vom Typus PX_5 in Dampfform meistens dissoziiert sind.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

144. Vier Verbindungen dieser Art sind bekannt: P_4O Phosphorsuboxyd, P_2O_3 Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_4 Phosphortetroxyd und P_2O_5 Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid. Nur das letztere hat größere Wichtigkeit.

Phosphorsuboxyd P_4O.

Diese Substanz entsteht, wenn feinverteilter Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Ätzkali behandelt wird. Der Phosphor löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung, während sich die Flüssigkeit tiefrot färbt: $P_4 + H_2O = P_4O + H_2$. Beim Ansäuern fällt P_4O aus. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln außer in alkalischem Kali. Diese tiefrote Lösung wird beim Erwärmen entfärbt. Dabei entweichen Wasserstoff und Phosphorwasserstoff und die Lösung enthält unterphosphorsaures Alkali.

Phosphorigsäureanhydrid P_2O_3.

Diese Verbindung entsteht, wenn Phosphor in einem langsamen, trocknen Luftstrom in einem Rohre verbrennt; Hauptprodukt ist hierbei P_2O_5, welches durch einen Pfropfen von Glaswolle zurückgehalten werden kann; das P_2O_3

geht in Dampfform fort und wird in einem abgekühlten Rohre kondensiert. Es bildet eine weiße wachsartige Substanz; auch in Kristallen wird es erhalten; dieselben schmelzen bei 22·5° und sieden bei 173·1° (in einer Stickstoffatmosphäre). Seine Dampfdichte ist zu 109·7 gefunden worden, während für P_4O_6 110 berechnet wird. Durch Erhitzen auf 440° wird es in roten Phosphor und Phosphortetroxyd zerlegt. Am Licht wird es gelb, wodurch es sich auch erklärt, daß P_2O_3 zuweilen gelbe Farbe annimmt. In kaltem Wasser löst es sich langsam auf unter Bildung von phosphoriger Säure; mit heißem Wasser entstehen unter heftiger Reaktion roter Phosphor, selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. An der Luft auf 50—60° erhitzt entzündet es sich unter Bildung von P_2O_5.

Phosphortetroxyd P_2O_4

entsteht, wie oben angegeben, aus P_2O_3; es bildet farblose glänzende Kristalle, die beim Eintragen in Wasser phosphorige Säure und Phosphorsäure geben. In dieser Beziehung ist sein Verhalten analog dem von N_2O_4, welches mit Wasser Salpeter- und salpetrige Säure liefert.

Phosphorpentoxyd P_2O_5.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Phosphor in überschüssiger trockner Luft oder in Sauerstoff verbrennt. Sie besteht aus einer weißen, voluminösen, schneeartigen Masse, die sehr stark Wasserdampf anzieht, wobei Phosphorsäure gebildet wird. P_2O_5 ist das kräftigste Wasserentziehungsmittel, welches man kennt. Es sind zwei Modifikationen desselben bekannt; sie entstehen gleichzeitig bei der obigen Darstellungsweise: eine kristallisierte, welche bei 250° sublimiert und eine amorphe, die erst bei Rotglühhitze flüchtig ist; der Dampf kondensiert sich kristallinisch. Über 250° erhitzt, geht die kristallisierte Modifikation in die amorphe über.

Durch Erhitzen mit Kohle läßt sich P_2O_5 zu Phosphor reduzieren.

Das Molekulargewicht des Phosphorpentoxyds ist unbekannt; die Formel P_2O_5 ist daher eine empirische; es ist sehr wahrscheinlich, daß das Molekulargewicht ein Vielfaches davon ist.

Säuren des Phosphors.

145. Von den oben besprochenen Oxyden des Phosphors bilden nur zwei entsprechende Säuren, nämlich P_2O_3 und P_2O_5, und zwar können sie sich mit verschiedenen Mengen Wasser zu Säuren vereinigen. Von P_2O_5 leiten sich her:

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ Metaphosphorsäure.
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure und
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ Orthophosphorsäure.

Von P_2O_3 sind abzuleiten die metaphosphorige Säure HPO_2 und die phosphorige Säure H_3PO_3. Außerdem gibt es noch zwei andere

Säuren des Phosphors, deren Anhydride man nicht kennt, nämlich unterphosphorige Säure H_3PO_2 und Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$.

Der Zusammenhang zwischen Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure kann noch auf eine andere Weise angegeben werden, welche zu einer allgemeinen Betrachtung Veranlassung gibt. In 141 ist mitgeteilt, daß Phosphorpentachlorid durch Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure umgewandelt wird. Man kann sich die Einwirkung von Wasser auf PCl_5 so verlaufend denken, daß zunächst alle 5 Chloratome durch Hydroxyl ersetzt werden:

$$P|\overline{Cl_5 + 5H}|OH = 5HCl + P(OH)_5.$$

Diesen Körper, welchem eigentlich die Bezeichnung als Orthophosphorsäure zukommen sollte, kennt man nicht; vielmehr entsteht durch Abspaltung eines Moleküls Wasser sogleich die gewöhnliche Phosphorsäure H_3PO_4, welche man tatsächlich als Orthophosphorsäure zu bezeichnen pflegt; ebenso kann man die Metaphosphorsäure durch Abspaltung von 2 Mol Wasser aus der Säure $P(OH)_5$ ableiten:

$$\begin{array}{l} O|\overline{H} \\ |\overline{OH} \\ P\overline{OH} \\ OH \\ OH \end{array} \longrightarrow OP\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}; \qquad \begin{array}{l} O|\overline{H} \\ |\overline{OH} \\ P\overline{O|H} \\ |\overline{OH} \\ \overline{OH} \end{array} \longrightarrow O_2P-OH;$$

Orthophosphorsäure — Metaphosphorsäure

während Pyrophosphorsäure aus zwei Molekülen $P(OH)_5$—3 Mol. Wasser entstanden gedacht werden kann:

$$\begin{array}{ll} O|\overline{H} & \overline{H}|O \\ |\overline{OH} & \overline{HO}| \\ P\overline{OH} & \overline{HO}P \\ OH & HO \\ |\overline{OH} & \overline{H}|O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OP\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad OP\begin{cases}OH\\OH\end{cases} : \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Pyrophosphorsäure

Orthophosphorsäure kann auch aus Phosphoroxychlorid entstehen:

$$OP|\overline{Cl_3 + 3H}|OH \longrightarrow OP(OH)_3.$$

Diese Betrachtungsweise liefert daher nicht allein den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Säuren, sondern auch ihre Strukturformeln. Das gleiche leistet sie auch in vielen andern Fällen. Als Beispiel mögen noch die Überjodsäuren herangezogen werden; in 62 wurde nur eine Überjodsäure aufgeführt. Es gibt jedoch Salze von verschiedenen Überjodsäuren: MJO_4; M_3JO_5; M_5JO_6 u. s. w. Dieselben lassen sich von einer hypothetischen Säure $J(OH)_7$ ableiten, in welcher demnach das Jod soviel Hydroxyle bindet, als seiner maximalen Valenz entspricht. Denn M_5JO_6 entspricht $J(OH)_7-H_2O$; M_3JO_5 ferner $J(OH)_7-2H_2O$; MJO_4 endlich $J(OH)_7-3H_2O$.

Orthophosphorsäure H_3PO_4.

146. Orthophosphorsäure kann durch direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden; denn P_2O_5 entsteht durch Verbrennen von Phosphor und gibt beim Auflösen in Wasser jene

Säure. Bezüglich ihrer Bildung durch Einwirkung von Phosphor auf Salpetersäure siehe **134**. Auch durch Oxydation von Verbindungen, welche bereits Phosphor und Wasserstoff enthalten, kann sie gewonnen werden; PH_3 und die niederen Säuren des Phosphors gehen durch Oxydation in Phosphorsäure über.

Gewöhnlich stellt man diese Säure durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dar, oder indem man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt; namentlich dient hierzu das Kalksalz $Ca_3(PO_4)_2$. Dasselbe wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure angerührt, wodurch $CaSO_4$ entsteht, welches in Wasser wenig löslich ist, und Phosphorsäure, die in Lösung geht; beim Eindampfen dieser Lösung bleibt die Säure zurück.

Orthophosphorsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kristallisiert; sie schmilzt bei 38·6°, ist völlig geruchlos und äußerst leicht in Wasser löslich. Diese Lösung reagiert stark sauer.

Sie hat völlig den Charakter einer starken Säure; mit verschiedenen Metallen entwickelt sie Wasserstoff. Sie ist jedoch beträchtlich weniger ionisiert wie Salzsäure; eine Lösung von 1 Grammmolekül Phosphorsäure in 10 Liter Wasser enthält etwa $^1/_4$ soviel H-Ionen wie die Lösung von einem Grammolekül Chlorwasserstoff in ebensoviel Wasser. Die Dissoziation liefert hauptsächlich $H^{\cdot}$ und H_2PO_4'-Ionen. Die drei Wasserstoffatome sind sämtlich durch Metall ersetzbar; sie ist d r e i b a s i s c h. Es sind daher drei Reihen von Salzen möglich und auch wirklich bekannt, je nachdem ob ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind; man bezeichnet diese Salze als p r i m ä r e, s e k u n d ä r e und t e r t i ä r e. Von den Alkalisalzen sind alle drei Arten löslich; von den alkalischen Erden sind die tertiären und sekundären unlöslich in Wasser, die primären löslich. Die übrigen Phosphate sind unlöslich in Wasser, lösen sich jedoch in Mineralsäuren.

Letzteres wird dadurch verursacht, daß die Phosphorsäure eine schwächere Säure ist, als die starken Mineralsäuren, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Bringt man eine dieser Säuren (z. B. Salzsäure) mit einem in Wasser unlöslichen Phosphat zusammen, so werden in der Flüssigkeit ungespaltene Moleküle Phosphorsäure entstehen, und zwar um so mehr, je mehr Salzsäure zugefügt wird, da diese die Ionisation der Phosphorsäure zurückdrängt. Es sind also Ionen H_2PO_4' und $H^{\cdot}$ verschwunden, und wenn nur genug Salzsäure zugegen ist, werden die übrigbleibenden H_2PO_4'-Ionen nicht mehr genügen, um mit den anwesenden Metall-Ionen die Grenze des Löslichkeitsproduktes zu erreichen; es muß daher alles Phosphat in Lösung gehen (**73**).



Aus demselben Grunde werden sich allgemein in Wasser unlösliche Salze nur in solchen Säuren auflösen, welche stärker sind als die Säure des Salzes. Dies wird nur dann nicht geschehen, wenn der Wert des Löslichkeitsproduktes des unlöslichen Salzes sehr gering ist, wofür wir bei einigen Sulfiden bereits Beispiele kennen lernten (73).

Auf 213° erhitzt gibt die Orthophosphorsäure Wasser ab; dabei entsteht in der Hauptsache Pyrosäure, jedoch bildet sich auch von Anfang an etwas Metasäure. Pyrosäure ihrerseits wird durch weiteres Erhitzen in die Metasäure übergeführt.

Orthophosphate geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat Ag_3PO_4, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Hat man mit einem primären oder sekundären Phosphat zu tun, so ist der Niederschlag nicht vollständig, weil bei der Reaktion Salpetersäure frei wird:

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3,$$

oder in Ionen formuliert:

$$HPO_4'' + 3Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_3PO_4 + H^{\cdot}.$$

Setzt man jedoch einen Überschuß von Natriumacetat zu, so ist die Fällung, praktisch genommen, vollständig.

Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich. Der Zusatz des Acetats nötigt die Essigsäure-Ionen $C_2H_3O_2'$ mit den $H^{\cdot}$-Ionen zusammenzutreten, denn die Essigsäure ist nur sehr wenig ionisiert und ihre Ionisation ist zudem durch den Überschuß von Natriumacetat beträchtlich vermindert. Das Resultat ist, daß die H-Ionen aus dem oben formulierten Gleichgewicht entfernt werden. Die umgekehrte Reaktion $\longleftarrow$ ist somit nicht mehr möglich, und die Reaktion $\longrightarrow$ muß daher vollständig werden, oder mit andern Worten, die gesamte Phosphorsäure muß in Form von Silberphosphat ausfallen.

Aus einer ammoniakalischen Lösung wird die Phosphorsäure durch ein Magnesiumsalz als weißer kristallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat $NH_4MgPO_4 + 6aq$ gefällt.

Noch eine sehr charakteristische Reaktion auf Phosphorsäure ist, daß in salpetersaurer Lösung durch molybdänsaures Ammoniak besonders beim Erwärmen ein gelber, fein kristallinischer Niederschlag gefällt wird, welcher annähernd die Zusammensetzung $14MoO_3 + (NH_4)_3PO_4 + 4H_2O$, d. h. eines phosphormolybdänsauren Ammoniums besitzt. Ein großer Vorteil dieser Art der Fällung ist, daß sie in saurer Lösung erfolgt, da eben die meisten Phosphate nur in Säuren löslich sind.

Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$.

147. Eine Bildungsweise dieser Säure wurde im vorigen Paragraphen bereits mitgeteilt. Zu ihrer Darstellung ist es jedoch zweckmäßiger, das sekundäre Natriumphosphat (d. h. das gewöhnliche phosphorsaure Natron des Handels) zu erhitzen, weil hier nicht mehr als 1 Mol H_2O aus 2 Mol Salz ausgetrieben werden kann:

$$2Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7.$$

Nach dem Erhitzen wird das Natriumpyrophosphat in Wasser gelöst und mittels Bleiacetat pyrophosphorsaures Blei ausgefällt, welches sodann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Pyrophosphorsäure kann aus ihrer Lösung durch Eindampfen bei niedriger Temperatur im Vakuum als farblose, glasartige Masse erhalten werden. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst, ist die Säure längere Zeit beständig; beim Erwärmen dieser Lösung geht sie, besonders nach Zusatz von ein wenig Mineralsäure, in die Orthosäure über (**145**).

Alle vier Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar; man sollte daher die Existenz von vier Reihen von Salzen erwarten; tatsächlich sind jedoch nur zwei bekannt von der Formel $M_4P_2O_7$ und $M_2H_2P_2O_7$. Die neutralen wie die sauren Alkalisalze sind in Wasser löslich; die neutralen Salze der andern Basen sind unlöslich, die sauren meistens löslich.

Pyrophosphorsäure unterscheidet sich von der Orthosäure darin, daß die Lösungen ihrer Salze mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag $Ag_4P_2O_7$ geben, und von der Metasäure, daß sie Eiweiß nicht koaguliert und mit Chlorbaryum keinen Niederschlag gibt.

Metaphosphorsäure HPO_3

148. wird erhalten, wenn die Ortho- oder Pyrosäure so lange erhitzt wird, bis kein Wasser mehr fortgeht, oder durch Glühen von Ammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$. Auch durch Auflösen von P_2O_5 in kaltem Wasser entsteht anfangs vorwiegend die Metasäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Metaphosphorsäure eine glasartige Masse (daher der Name glasige Phosphorsäure), welche beim Erhitzen schmilzt und sich leicht in Fäden ziehen läßt. Bei starkem Erhitzen verflüchtigt sie sich unzersetzt, ohne sich in P_2O_5 und H_2O zu spalten. Durch Kochen der wäßrigen Lösung geht sie in Orthophosphorsäure über. Sie zieht sehr stark Wasser an; von dieser Eigenschaft macht man zuweilen Gebrauch.

Die Metaphosphorsäure ist einbasisch, entsprechend der Formel HPO_3; nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich. In Lösung unterscheidet sich die Metaphosphorsäure von der Ortho- und Pyroverbindung durch ihr Vermögen Eiweiß zu koagulieren und mit Baryum- und Calciumchlorid weiße Niederschläge zu liefern.

Es sind noch Salze von Säuren bekannt, welche man als Polymere der Metaphosphorsäure ansehen muß, z. B. $K_2P_2O_6$, Kaliumdi-metaphosphat; ferner existieren Tri-, Tetra- und Hexa-metaphosphate, d. h. Salze der Säuren $H_3P_3O_9$, $H_4P_4O_{12}$ und $H_6P_6O_{18}$.

Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$.

149. Man setzt Phosphorstangen (wie sie im Handel vorkommen) der langsamen Oxydation in feuchter Luft aus, in der Weise, wie es in Fig. 42 und 43 dargestellt ist; jede einzelne Stange befindet sich in einer Röhre *a b* (wegen der Gefahr der Entzündung) und einige solcher Röhren liegen auf einem Trichter unter einer Glocke, welche über einer Schale mit Wasser steht; es entsteht dann eine saure Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, phosphorige Säure und Unterphosphorsäure enthält.

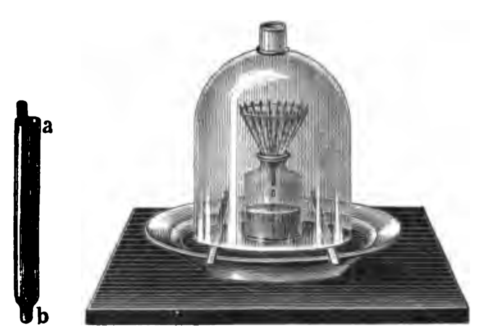


Fig. 42. Fig. 43.
Langsame Oxydation von feuchtem Phosphor.

Letztere kann aus der Flüssigkeit gewonnen werden, indem man dieselbe mit Soda neutralisiert und eindampft; es scheidet sich dann das schwer lösliche saure Natriumsalz der Unterphosphorsäure $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$ ab. Löst man dieses Salz in Wasser und setzt Chlorbaryum zu, so entsteht ein Niederschlag von Baryumhypophosphat, aus welchem mittels verdünnter Schwefelsäure eine wäßrige Lösung der freien Säure zu erhalten ist. Diese kann bei 30° ohne Zersetzung bis zu Sirupdicke eingedampft werden und liefert im Vakuum Kristalle der Säure. Bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit einer Mineralsäure entstehen in der Lösung phosphorige und Phosphorsäure. Dies Verhalten berechtigt dazu, die Unterphosphorsäure als ein gemischtes Anhydrid der letztgenannten beiden Säuren anzusehen:

```
 OH   HO            OH         OH
OPOH  HOP  ——>  OPOH         POH
|OH   H|O            \   O   /
```

Phosphor- Phosphorige Säure Unterphosphorsäure

Außerdem entsteht diese Verbindung bei der Oxydation von Phosphor mittels Kupfersulfatlösung (134); ihr Silbersalz gewinnt man auch durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat.

Die Unterphosphorsäure ist vierbasisch, denn es sind vier Reihen von Salzen derselben bekannt.

Metaphosphorige Säure HPO_2.

150. Diese Verbindung ist beobachtet bei langsamer Oxydation von PH_3 unter geringem Druck (137):

$$PH_3 + O_2 = H_2 + HPO_2.$$

Die Wände des Gefäßes bedecken sich hierbei mit federförmigen Kristallen von HPO_2; dieselben schmelzen viel höher als die Kristalle der phosphorigen Säure und gehen bei Einwirkung von Wasserdampf in letztere über.

Phosphorige Säure H_3PO_3.

151. In **149** wurde angegeben, daß diese Säure durch langsame Oxydation von Phosphor in feuchter Luft entsteht. Leicht wird sie durch Zersetzung von PCl_3 mit Wasser bereitet:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Man dampft ein (über freiem Feuer bis 180°), wodurch HCl ausgetrieben wird; beim Erkalten kristallisiert die phosphorige Säure aus. Dieselbe zeigt den Schmelzpunkt 70·1° und ist sehr hygroskopisch. Durch Erhitzen wird sie zersetzt, wobei Phosphorsäure und PH_3 entstehen. Sie wirkt stark reduzierend, wobei sie selbst zu Phosphorsäure oxydiert wird. Der Sauerstoff der Luft oxydiert sie nur langsam; aus Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Silbernitrat u. s. w. werden die Metalle abgeschieden; charakteristisch ist auch die Reduktion von Schwefeldioxyd zu Schwefel, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur (wiewohl langsam) eintritt, wenn Lösungen beider Stoffe vermischt werden.

Die phosphorige Säure verhält sich trotz ihrer drei Wasserstoffatome nur wie eine zweibasische Säure. Die Phosphite oxydieren sich nicht an der Luft, wohl aber unter der Wirkung von Oxydationsmitteln; sie machen z. B. aus den Salzen der Edelmetalle diese frei, ebenso tut dies die Säure selbst. Beim Erhitzen zersetzen sie sich meist in Wasserstoff, Pyrophosphat und Phosphür. Mit Baryt oder Kalkwasser geben die in Wasser löslichen Phosphite Niederschläge.

Unterphosphorige Säure H_3PO_2.

152. Salze dieser Säure entstehen beim Erhitzen von Natronlauge, Kalkmilch oder Barytwasser mit Phosphor (136):

$$3Ba(OH)_2 + 8P + 6H_2O = 3Ba(H_2PO_2)_2 + 2PH_3.$$

Aus diesen Salzen kann sie durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden; ihre wäßrige Lösung wird eingedampft bis 140°, worauf bei starker Abkühlung die Säure auskristallisiert; sie schmilzt bei 17·4°. Beim Erhitzen liefert sie PH_3 und Phosphorsäure.

Unterphosphorige Säure ist ein sehr starkes Reduktionsmittel. Gold, Silber, Quecksilber werden sowohl durch die freie Säure wie durch deren Salze aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. SO_2 wird bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefel reduziert. Bei diesen Reaktionen geht sie selbst in Phosphorsäure über. Von der phosphorigen Säure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfatlösung; beim Erwärmen mit letzterer entsteht ein roter Niederschlag von Kupferwasserstoff Cu_2H_2. Die unterphosphorige Säure ist einbasisch.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

153. Verschiedene Verbindungen dieser Art sind bekannt; sie werden sämtlich durch Erwärmen der beiden Elemente miteinander gewonnen. Da mit gelbem Phosphor die Reaktion sehr heftig ist, bedient man sich meist des roten.

Die Verbindung P_2S_5, welche in der organischen Chemie Verwendung findet, ist gelb, kristallisiert, schmilzt bei 274—276° und siedet bei 518°. Beim Erwärmen mit Wasser liefert sie Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff. Mit 3 Molekülen K_2S vereinigt sich P_2S_5 zu einem Sulfophosphat K_3PS_4 (d. h. einem Phosphat, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist).

Verbindungen, welche neben Phosphor und Schwefel Halogen enthalten, sind verschiedene bekannt, so z. B. $PSCl_3$. Dies Phosphorsulfochlorid kann so bereitet werden, daß man PCl_5 mit H_2S behandelt, eine Bildungsweise, welche der von $POCl_3$ aus PCl_5 und H_2O analog ist; bequemer ist die Darstellung durch Einwirkung von PCl_5 auf P_2S_5, welche ebenfalls bei den Sauerstoffverbindungen ihr Analogon hat (142):

$$3PCl_5 + P_2S_5 = 5PSCl_3.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 125° siedet und von Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Verbindungen, welche Phosphor und Stickstoff enthalten.

154. Auch von dieser Klasse von Verbindungen sind viele bekannt; hierher gehören u. a. Amidophosphorsäure $OP^{(OH)_2}_{NH_2}$ und Diamidophosphorsäure $OP^{OH}_{(NH_2)_2}$. Wie ihr Name andeutet, verhalten sich diese Verbindungen wie Säuren.

Wenn trocknes Ammoniak über PCl_5 geleitet wird, erhält man eine weiße Masse, welche vermutlich aus Salmiak (NH_4Cl) und $PCl_3(NH_2)_2$ besteht. Bringt man dieselbe in Wasser, so bildet sich Phosphamid $PO(NH)(NH_2)$, ein weißes unlösliches Pulver; durch Kochen mit Wasser entsteht daraus sekundäres Ammoniumphosphat:

$$PO(NH)(NH_2) + 3H_2O = OP^{OH}_{(ONH_4)_2}.$$

Mit dem Namen Phospham bezeichnet man eine Verbindung $P_3H_3N_6$, welche aus dem Produkt der Einwirkung von NH_3 auf PCl_5 entsteht, wenn dasselbe bei Luftabschluß solange erhitzt wird, als noch Salmiakdämpfe entweichen. Es ist unlöslich in Wasser; durch Schmelzen mit Kali wird es in folgender Weise zersetzt:

$$P_3H_3N_6 + 9KOH + 3H_2O = 3K_3PO_4 + 6NH_3.$$

Arsen.

155. Arsen kommt in der Natur in freiem Zustande — gediegen — als Scherbenkobalt vor. Häufiger findet es sich in Verbindung mit Schwefel als Rauschgelb (Realgar As_2S_2, Auripigment As_2S_3) oder mit Metallen (Arsenkies FeSAs, Glanzkobalt CoSAs); auch in Verbindung mit Sauerstoff als As_2O_3 (Arsenikblüte).

Die Gewinnung ist einfach; der Arsenkies (Mispickel) gibt schon beim bloßen Erhitzen Arsen ab, welches sublimiert. Aus Arsenikblüte wird es durch Reduktion mit Kohle bereitet:

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Physikalische Eigenschaften und allotrope Zustände. Arsen kommt gewöhnlich in kristallisiertem Zustand vor; es ist dann von stahlgrauer Farbe, hat spez. Gewicht 5·727 bei 14° und ist ein guter Leiter der Elektrizität. Es sublimiert bei gewöhnlichem Druck, ohne zu schmelzen; bei erhöhtem Druck schmilzt es jedoch bei 500°. Durch Sublimation im Wasserstoffstrom kann eine zweite kristallisierte Form erhalten werden zugleich mit einer schwarzen Modifikation, welche nach Retgers ebenfalls kristallisiert ist. Eine amorphe Modifikation entsteht beim Zerlegen von Arsenwasserstoff durch Erhitzen, wobei das Arsen sich dunkelbraun an der Glaswand absetzt. Endlich gibt es noch eine gelbe Modifikation, welche sich bildet, wenn Arsenikdämpfe stark abgekühlt werden. Sie gleicht äußerlich sehr dem gelben Phosphor. Sie ist löslich in Schwefelkohlenstoff (zu etwa 7 %) und oxydiert sich rasch an der Luft unter Leuchten, und riecht wie Knoblauch. Gegen Licht und Wärme ist dieselbe sehr wenig beständig; dagegen ist sie bei — 180° lange haltbar. Sie ist sehr flüchtig und wird leicht in die schwarze Modifikation umgewandelt. Bei höherer Temperatur (360°) gehen alle diese Modifikationen in die gewöhnliche kristallisierte Form über.

Dampfdichte. Der zitronengelbe Dampf des Arsens hat bei ca. 860° die Dichte 10·2 (Luft = 1), woraus als Molekulargewicht 293·8 folgt. Bei 1600—1700° ist die Dampfdichte jedoch bis auf ca. die Hälfte dieses Betrages gesunken; sie beträgt dann 5·40. Da das Atomgewicht des Arsens 75 ist, besteht sein Molekül demnach bei ca. 860° aus vier, bei 1600—1700° aus zwei Atomen.

Chemische Eigenschaften. In trockner Luft verändert das Arsen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in feuchter bedeckt es sich oberflächlich mit einer Oxydschicht. Bei 180° verbrennt es mit bläulicher Flamme, indem es einen eigentümlichen, knoblauch-

artigen Geruch verbreitet, zu As_2O_3. Es verbindet sich bei höherer Temperatur mit vielen Elementen direkt; mit Chlor, auch ohne Wärmezufuhr, unter Feuererscheinung.

Arsenwasserstoff AsH_3.

156. Durch direkte Synthese aus den Elementen hat man diese Verbindung nicht erhalten können; sie entsteht aus den meisten Arsenverbindungen, wenn diese mit nascentem Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure) in Berührung kommen. Man erhält sie so jedoch mit viel Wasserstoff vermischt. Reines AsH_3 wird gewonnen durch Behandlung von Arsenzink oder Arsennatrium mit verdünnter Schwefelsäure:

$$As_2Zn_3 + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4.$$

Physikalische Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist gasförmig, wird bei -40^0 flüssig, aber bei -110^0 noch nicht fest. Sein spez. Gewicht beträgt 38·9 (H = 1). Man muß sehr vorsichtig mit demselben umgehen, weil er sehr giftig ist. Glücklicherweise ist seine Gegenwart leicht an seinem eigentümlich unangenehmen Geruch zu bemerken.

Chemische Eigenschaften. AsH_3 läßt sich durch Erhitzen in seine Komponenten spalten. Das Arsen setzt sich, wenn das Gas durch ein erhitztes Glasrohr geleitet wird, als metallglänzender Spiegel an den Wänden ab. Auch durch Induktionsfunken wird er zersetzt; hierbei zeigt sich, daß das erhaltene Volumen Wasserstoff das $1^1/_2$ fache von dem des Gases selbst ist, wie es der Formel AsH_3 entspricht. Die Verbindung ist endotherm:

$$As + 3H - AsH_3 = -36 \cdot 7 \text{ cal.}$$

Es ist gelungen, sie durch Knallquecksilber zur Explosion zu bringen (**119**).

Arsenwasserstoff verbrennt mit fahler Flamme zu Wasser und As_2O_3, wenn genügend Luft vorhanden ist; im andern Falle, oder wenn man die Flamme abkühlt, setzt sich Arsen ab. Durch Erhitzen von Kalium oder Natrium in dem Gas werden die Arseniüre AsK_3 und $AsNa_3$ gebildet. Aus einer sehr konzentrierten Lösung von Silbernitrat fällt Arsenwasserstoff die gelbe Verbindung $AsAg_3 \cdot 3AgNO_3$ aus:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = AsAg_3 \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3.$$

Durch Wasserzusatz wird dieselbe unter Bildung von arseniger Säure und Salpetersäure und Abscheidung von metallischem Silber zerlegt (Gutzeitsche Probe).

Man führt sie gewöhnlich so aus: Ein Tropfen einer 50°/₀igen Silbernitratlösung wird auf ein Stück Filtrierpapier gebracht und die feuchte Stelle über ein Reagensglas gehalten, welches etwas Zink, verdünnte Schwefelsäure und die auf As zu prüfende Substanz enthält. Im oberen Teil des Glases wird ein Wattepfropfen angebracht, um das Papier gegen nach oben spritzende Flüssigkeit zu schützen. Bei Gegenwart von Arsen entsteht ein gelber Fleck, der, mit Wasser befeuchtet, schwarz wird.

Zusammensetzung des Arsenwasserstoffes. Wenn man AsH_3 über erhitztes Kupferoxyd leitet, entstehen Wasser und Kupferarseniür. Hierdurch läßt sich das Verhältnis von Wasserstoff und Arsen ermitteln; es kommt 1 Gewichtsteil Wasserstoff auf 24·97 Gewichtsteile Arsen. Da nun dem spez. Gewichte zufolge (s. oben) das Molekulargewicht der Verbindung 77·9 und das Atomgewicht des Arsens 75 ist, muß ihre Formel AsH_3 sein.

Nachweis des Arsens.

157. Die meisten Arsenverbindungen sind sehr giftig. Manche davon, z. B. Auripigment (As_2S_3, auch Operment genannt), Schweinfurter Grün (Kupferarsenit), sind im Handel erhältlich, und so kommen Vergiftungen zuweilen vor. Da einige Arsenverbindungen wegen ihrer schönen grünen Farbe noch immer zum Färben von Tapeten, Vorhängen u. s. w. verwendet werden, so enthalten Zimmer, in welchen sie sich finden, meistens arsenhaltige Staubteilchen, die einen nachteiligen Einfluß auf die Gesundheit der Be-

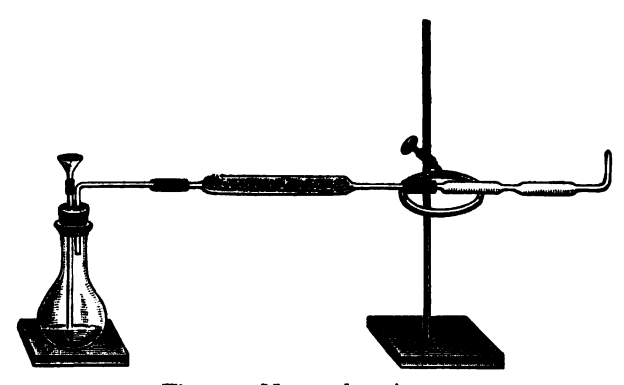


Fig. 44. Marshscher Apparat.

wohner ausüben. Ein Schimmelpilz, Penicillium brevicaule, vermag auf derartigen Tapeten u. s. w. flüchtige, sehr giftige Arsenverbindungen zu entwickeln. Nicht selten ist daher die Frage zu beantworten, ob in einer gegebenen Probe (gefärbte Stoffe u. s. w.; bei Vergiftungen im Mageninhalt) Arsen nachzuweisen ist. Hierfür ist eine Methode ausgearbeitet worden, welche gestattet, selbst äußerst geringe Mengen Arsen mit Sicherheit aufzufinden. Das Verfahren ist in der Hauptsache folgendes: Die organische Substanz, um die es sich handelt, wird zunächst möglichst zerstört und zwar durch Dige-

rieren mit Salzsäure auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem, ab und zu erneutem Zusatz von ein wenig Kaliumchlorat. Das mit Wasserdämpfen flüchtige $AsCl_3$ (158) wird dabei in die nicht flüchtige Arsensäure übergeführt. Nachdem das Chlor durch Erwärmen ausgetrieben ist, wird abfiltriert und geraume Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das Arsen als Sulfid ausfällt. Letzteres wird in Salpetersäure gelöst (vermutet man, daß auch Antimon zugegen ist, so muß dies erst entfernt werden); diese Lösung wird völlig eingedampft, um die überschüssige Säure fortzuschaffen, der trockene Rückstand in Wasser gelöst und nun diese Flüssigkeit im Marshschen Apparat geprüft (Fig. 44).

Derselbe besteht aus einem Kölbchen, in welchem mittels Zink und Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird; durch das Trichterrohr wird die zu untersuchende Flüssigkeit eingegossen; bei Gegenwart von Arsen entsteht dann AsH_3. Das Gemisch von Wasserstoff und Arsenwasserstoff wird in dem erweiterten Rohr durch Chlorcalcium getrocknet, gelangt dann in ein schwer schmelzbares Glasrohr, welches an mehreren Stellen verjüngt ist und verläßt den Apparat durch die aufwärts gebogene Spitze des letzteren. Hier steckt man es an. Darauf erhitzt man das Rohr vor den Verjüngungen durch eine Flamme: der Arsenwasserstoff wird zerlegt und Arsen setzt sich als glänzender Metallspiegel an der verengten Stelle ab. Nach der Form und Dicke dieses Niederschlages läßt sich ungefähr abschätzen, wieviel Milligramm Arsen vorhanden sind. Wird das Rohr nicht erhitzt, so gelangt der Arsenwasserstoff in die Flamme und verbrennt dort. Hält man in die letztere eine kalte Porzellanschale, so setzt sich das Arsen darauf ab; dieser Fleck löst sich leicht in Natriumhypochloritlösung (indem arsensaures Natrium entsteht); daran ist das Arsen vom Antimon zu unterscheiden.

Das Arsen kommt, wennschon in kleinen Mengen, doch verbreitet vor; man muß daher mit der Möglichkeit rechnen, daß es auch in den verwendeten Reagenzien und Glasgefäßen spurenweise vorhanden ist. Um darauf zu prüfen, macht man einen blinden Versuch, d. h. alle Operationen werden mit denselben Mengen der gebrauchten Chemikalien ausgeführt, aber ohne Zusatz von dem zu untersuchenden Stoff. Erst wenn auf diese Weise die Abwesenheit von Arsen konstatiert ist, dürfen die betreffenden Chemikalien zur Untersuchung benutzt werden.

Ob grüne Tapeten, Gewebe und dergl. mit Schweinfurter Grün (arsenigsaures Kupfer) gefärbt sind, kann man mit der Gutzeitschen Probe leicht feststellen, oder man benutzt das Verhalten des oben schon erwähnten penicillium brevicaule. Man züchtet ihn auf Brod, welches mit der zu prüfenden Flüssigkeit getränkt wird. Die leisesten Spuren von Arsen verraten sich durch einen charakteristischen Knoblauchgeruch, verursacht durch Entwicklung arsenhaltiger Gase.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

158. Vom Arsen kennt man drei Halogenverbindungen vom Typus AsX_5, nämlich das Pentafluorid $AsFl_5$, dieses jedoch bloß in Verbindung mit KFl (KFl, $AsFl_5$) AsJ_5 und $AsCl_5$, welches letztere durch Behandlung von $AsCl_3$ mit Chlor bei -30^0 erhalten wird. Von den Trihalogenverbindungen sei das Arsentrichlorid $AsCl_3$ erwähnt. Es kann durch direkte Synthese oder durch Einwirkung von Salzsäure auf As_2O_3 gewonnen werden. Die letzt-

genannte Bildungsweise entspricht der von Metallchloriden aus Oxyd und Salzsäure. $AsCl_3$ ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die ein spez. Gewicht von 2·205 (d_4^0) hat. Es wird fest bei -18^0 und siedet bei 130·2°. Es ist äußerst giftig; an der Luft stößt es dicke weiße Nebel aus. Durch Einwirkung von wenig Wasser entsteht ein Oxychlorid $As(OH)_2Cl$, mit viel Wasser, Salzsäure und As_2O_3. Bei Erhöhung der Temperatur wird in diesem System jedoch $AsCl_3$ teilweise zurückgebildet, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Es scheint das Gleichgewicht zu bestehen:

$$As_2O_3 + 6HCl \rightleftarrows 2AsCl_3 + 3H_2O.$$

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Zwei derartige Verbindungen sind bekannt: As_2O_3 Arsenigsäureanhydrid und As_2O_5 Arsensäureanhydrid.

Arsenigsäureanhydrid oder Arsentrioxyd As_2O_3.

159. Arsenigsäureanhydrid, weißer Arsenik, kommt in der Natur als Arsenikblüte vor. Es entsteht bei der Verbrennung von Arsen in Sauerstoff oder Luft, oder durch Oxydation desselben mittels verdünnter Salpetersäure. Technisch wird es in großem Maßstabe beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Hierbei verflüchtigt es sich und wird in gemauerten Kanälen (Giftfängen) kondensiert, in denen es sich als weißes Pulver (Giftmehl) ansammelt. Behufs Reinigung wird es aus eisernen Cylindern sublimiert.

Physikalische Eigenschaften. As_2O_3 ist ein fester geruchloser Körper, der unter gewöhnlichem Druck nicht schmilzt, sondern sublimiert; unter erhöhtem Druck läßt es sich jedoch schmelzen. Bis 800° beträgt seine Dampfdichte 198 ($H = 1$), woraus die Molekularformel As_4O_6 folgt. Oberhalb dieser Temperatur beginnt Dissoziation einzutreten und bei 1800° entspricht die Dampfdichte der Formel As_2O_3. Durch die Methode der Siedepunktserhöhung hat man gefunden, daß die Molekularformel bei 205° (in kochendem Nitrobenzol) ebenfalls As_4O_6 ist. Demnach ist die häufig gebrauchte Bezeichnung des Arsenigsäureanhydrids als Arsentrioxyd nur für die empirische Formel zutreffend.

Verschiedene Modifikationen. Arsenigsäureanhydrid ist in glasiger oder amorpher Form, sowie regulär und monoklin (von rhombischem Habitus) kristallisiert bekannt.

Die glasige Form entsteht, wenn die Verbindung bis zum Sublimationspunkt erhitzt wird. Ihr spez. Gewicht ist 3·738. Wenn die glasigen Stücke

längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, werden sie weiß, porzellanartig, durch Umwandlung in den regulär kristallisierten Zustand. Die reguläre Form wird besser so erhalten, daß man die glasige Modifikation in Wasser oder in Salzsäure löst und auskristallisieren läßt. Hierbei ist die merkwürdige Erscheinung zu beobachten, daß diese Kristallisation von starkem Leuchten begleitet ist; dieses Leuchten tritt nicht auf, wenn kristallisiertes As_2O_3 umkristallisiert wird. Die Umwandlung der amorphen in die reguläre Form erfolgt unter Wärmeentwicklung (5·330 Cal.). Die monokline Modifikation wird erhalten, wenn die Kristallisation nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern oberhalb 200° vor sich geht. Wenn ein geschlossenes Glasrohr mit Arsentrioxyd zur Hälfte auf 400° erhitzt wird, so befindet sich nach dem Erkalten im untersten erhitzten Teil glasiges, im mittelsten monoklines, im obersten oktaëdrisches Arsentrioxyd.

Da die Umwandlung von amorphem in kristallisiertes As_4O_6 bereits bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet (schnell bei 100°) und zwar unter Wärmeentwicklung, so ist die oktaëdrische Form als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile zu betrachten; die glasige kann dabei nur deshalb bestehen, weil ihre Umwandlungsgeschwindigkeit dann sehr klein ist. Bei allmählichem Erwärmen von oktaëdrischem Arsentrioxyd wird nach dem Vorstehenden erst ein Übergang in die monokline, sodann in die amorphe Form erfolgen müssen. Wo hier die Übergangspunkte liegen, ist noch nicht bestimmt.

Chemische Eigenschaften. Arsentrioxyd ist leicht reduzierbar zu Arsen, z. B. durch Erhitzen mit Kohle oder mit Wasserstoff in statu nascendi. Es ist auch leicht zu Arsensäureanhydrid oxydierbar und wird deshalb als Reduktionsmittel benutzt. Diese Oxydation erfolgt durch Chlor, Brom (Bromwasser), Jodlösung, Kaliumpermanganat, starke Salpetersäure u. a. In Wasser ist es wenig löslich; die Lösung hat salzartig metallischen Geschmack und schwach saure Reaktion. In Säuren löst es sich viel leichter auf, indem es diesen gegenüber gewissermaßen die Rolle eines basischen Oxyds spielt; es wurde schon erwähnt, daß aus einer Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure $AsCl_3$ entweicht (**158**). Auch Arsenik ist ein heftiges Gift; als Gegenmittel dient frisch gefälltes Ferrihydroxyd.

Arsensäureanhydrid $(As_2O_5)_x$

160. kann nicht (wie die entsprechende Phosphorverbindung) durch Verbrennen von Arsen an der Luft bereitet werden, denn die Oxydation geht dabei nicht weiter als bis As_2O_3. Man kann As_2O_5 nur durch Erhitzen von Arsensäure gewinnen:

$$2H_3AsO_4 - 3H_2O = As_2O_5.$$

Es ist ein weißer glasiger Körper, der sich in Wasser langsam auflöst, indem er in Arsensäure übergeht. Durch Erhitzen mit Kohle läßt es sich leicht zu Arsen reduzieren. Bei hoher Tempe-

ratur wird es in Sauerstoff und Arsenigsäureanhydrid gespalten. Sein Molekulargewicht ist nicht bekannt; die Formel As_2O_5 ist eine empirische.

Sauerstoffsäuren des Arsens.

Es sind zwei solche Säuren bekannt: arsenige Säure H_3AsO_3 nur in wäßriger Lösung und in Salzen; Arsensäure H_3AsO_4 auch in reinem Zustand.

Arsenige Säure H_3AsO_3

161. ist in der wäßrigen Lösung des Anhydrids vorhanden; beim Eindampfen scheidet sich jedoch das Anhydrid, nicht die Säure, ab. Von dieser Säure sind drei Reihen von Salzen bekannt, je nachdem ob ein, zwei oder drei ihrer Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind; sie ist daher dreibasisch. Einige Salze leiten sich von einer meta-arsenigen Säure $HAsO_2$ ab.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich; die der andern Metalle nicht; die letzteren lösen sich jedoch leicht in Säuren. Eine neutrale Arsenitlösung gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber Ag_3AsO_3.

Die Lösung der freien Säure wird durch Jodlösung sehr leicht zu Arsensäure oxydiert:

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HJ.$$

Man kann daher eine solche Lösung auch zur Titration von Jod benutzen (**93**).

Arsensäure H_3AsO_4

162. wird durch Oxydation einer Lösung von arseniger Säure, am leichtesten durch Erwärmen mit Salpetersäure, erhalten. Beim Einengen der Lösung scheidet sich (unterhalb 15°) die Verbindung $2H_3AsO_4 + H_2O$ ab, welche bei 100° ihr Kristallwasser abgibt und Orthoarsensäure H_3AsO_4 liefert; letztere kristallisiert in feinen Nadeln. Bei weiterem Erhitzen auf 180° spaltet dieselbe Wasser ab und geht in Pyroarsensäure $H_4As_2O_7$ über, welche in harten glänzenden Kristallen zurückbleibt. Bei noch stärkerem Erhitzen verliert auch diese noch 1 Mol. H_2O und es resultiert schließlich eine weiße kristallisierte Masse Meta-arsensäure $HAsO_3$. Dieses Verhalten ist also völlig analog dem der Phosphorsäure; während die Metaphosphorsäure jedoch nicht durch Erhitzen in das Anhydrid verwandelt werden kann, gelingt dieses wohl bei der Arsensäure (**160**). Die Pyro- und Meta-arsensäure sind nur in festem Zustande beständig; beim Eintragen in Wasser gehen sie wie die entsprechenden Phosphorsäuren — aber viel schneller — in die Orthosäure über.

Orthoarsensäure ist in Wasser leicht löslich; ihre Salze, die Arsenate, existieren in drei Reihen; von den tertiären sind nur die der Alkalien in Wasser löslich. Die Reaktionen der Arsensäure sind denen der Phosphorsäure (**146**) sehr ähnlich; durch ein Gemisch von Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat (Magnesiagemisch) wird ebenso ein weißes kristallinisches Ammonium-Magnesiumsalz, $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$, ausgefällt. Mit molybdänsaurem Ammoniak entsteht ein gelber, fein kristallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung und Aussehen der entsprechenden Phosphorsäureverbindung entspricht. Verschieden in der Farbe sind dagegen die mit Silbernitrat entstehenden Niederschläge: Ag_3PO_4 ist gelb, Ag_3AsO_4 rotbraun.

Schwefelverbindungen des Arsens

163. kennt man drei: As_2S_2 Arsendisulfid (Realgar), As_2S_3 Arsentrisulfid (Auripigment) und As_2S_5 Arsenpentasulfid.

Arsendisulfid As_2S_2

kommt in der Natur als Realgar (155) vor. Derselbe bildet schöne rubinrote Kristalle vom spez. Gewicht 3·5; es wird als Farbe verwendet. Künstlich stellt man ihn durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen dar; die so entstehenden Produkte haben jedoch wechselnde Zusammensetzung.

Arsentrisulfid As_2S_3.

Arsen wird aus der sauren Lösung von Arsentrioxyd durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt; auch in dieser Hinsicht verhält es sich also wie ein Schwermetall. Das Arsentrisulfid scheidet sich dann als amorphes gelbes Pulver ab. Wird aber Schwefelwasserstoff in eine nicht angesäuerte Lösung von As_2O_3 geleitet, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine Gelbfärbung (**195**). In der Natur kommt dasselbe als Auripigment (**155**) vor, eine blättrig kristallinische Substanz, welche diesen Namen ihrem schönen Goldglanz verdankt. Durch Schmelzen von künstlich bereitetem As_2S_3 erhält man eine Masse, welche dem natürlichen Auripigment sehr gleicht, aber ein kleineres spez. Gewicht hat (2·7 gegenüber 3·4). Technisch wird As_2S_3 durch Zusammenschmelzen von Arsenigsäureanhydrid und Schwefel dargestellt. Das Produkt erhält jedoch noch As_2O_3 und ist dadurch giftig. — Im Wasser und in Säuren ist As_2S_3 unlöslich.

Arsenpentasulfid As_2S_5.

Wenn in eine warme angesäuerte Lösung von Arsensäure längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, fällt alles Arsen als amorphes

gelbes Pulver von der Zusammensetzung As_2S_5 aus. Es wird auch durch Zusammenschmelzen von As_2S_3 mit der nötigen Menge Schwefel erhalten; bei Luftabschluß kann es unzersetzt sublimiert werden. In Wasser und in Säuren ist es unlöslich.

Sulfosalze des Arsens.

164. Arsentri- und pentasulfid sind leicht in Schwefelalkalien löslich; hierbei entstehen Salze von Sulfosäuren:

$$As_2S_3 + 3K_2S = \underset{\text{K-Sulfoarsenit}}{2K_3AsS_3}$$

und

$$As_2S_5 + 3K_2S = \underset{\text{K-Sulfoarsenat}}{2K_3AsS_4}.$$

Die Bildung dieser Sulfosalze kann man in Parallele setzen mit der eines Sauerstoffsalzes aus einem basischen Oxyd und einem Säureanhydrid, z. B.:

$$BaO + SO_3 = BaSO_4.$$

Arsentrisulfid und Pentasulfid sind daher als Anhydrosulfide jener Sulfosäuren anzusehen.

Die Sulfoarsenate können auch aus Arsentrisulfid erhalten werden, wenn man ein Alkalipolysulfid anwendet:

$$As_2S_3 + K_2S_3 = \underset{\text{K-Sulfometa-arsenat}}{2KAsS_3}.$$

Man kann dies so auffassen, daß durch den überschüssigen Schwefel As_2S_3 in As_2S_5 übergeführt wird, was der Oxydation von As_2O_3 zu As_2O_5 entspricht.

Sie entstehen auch, wenn ein arsensaures Salz mit Schwefelwasserstoff behandelt wird:

$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Die Sulf-arsenite und -arsenate der Alkalien lösen sich leicht in Wasser und können aus der Lösung kristallisiert gewonnen werden, die der übrigen Metalle sind unlöslich. Die freien Sulfosäuren sind unbekannt. Wird zu der Lösung eines Sulfosalzes eine Säure gegeben, so zersetzt sich die freiwerdende Sulfosäure in H_2S und As_2S_3 oder As_2S_5.

Antimon.

165. Antimon kommt außer in vielen weniger bekannten Mineralien in der Natur im Grauspießglanz Sb_2S_3 vor; letzterer war schon im Altertum bekannt. In Japan wird er in prächtigen

großen Kristallen gefunden. Antimon wurde von den Alchimisten viel gebraucht; schon Basilius Valentinus gab in einer „Triumphwagen des Antimonii“ betitelten Monographie — veröffentlicht Anfang des 17. Jahrhunderts, vielleicht aber schon im 15. Jahrhundert verfaßt — die Gewinnung dieses Elementes aus Sb_2S_3 an.

Das Element wird gegenwärtig nach zwei Verfahren aus dem Grauspießglanz gewonnen. Nach der einen Methode wird das Mineral geröstet, wodurch es in Sb_2O_3 übergeführt wird; dieses Oxyd wird dann mit Kohle zu metallischem Antimon reduziert:
I. $2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$; II. $2Sb_2O_3 + 3C = 4Sb + 3CO_2$, oder das Mineral wird nach dem andern Verfahren mit Eisen zusammengeschmolzen:

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + 3FeS.$$

Dieses Rohantimon enthält meistens noch Arsen, Blei, Schwefel u. a. Es kann durch Schmelzen mit ein wenig Salpeter gereinigt werden; jene Beimengungen werden dabei oxydiert.

Physikalische Eigenschaften. Das Antimon ist silberweiß, stark metallglänzend und von blättrig-kristallinischer Struktur (Rhomboëder); infolge davon ist es sehr spröde und läßt sich daher leicht zu Pulver zerstoßen. Es hat das spez. Gewicht 6·71 bis 6·86. Sein Schmelzpunkt ist ca. 630°, sein Siedepunkt 1450°. Mensching und V. Meyer ist es gelungen, eine Bestimmung der Dampfdichte bei 1437°, also etwas unterhalb des Siedepunktes, auszuführen, welche zeigte, daß das Molekül — anders wie bei Phosphor und Arsen — aus weniger als 4 Atomen besteht.

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Element von der Luft nicht verändert; beim Erhitzen verbrennt es mit bläulich weißer Flamme zu Sb_2O_3; mit Halogen vereinigt es sich direkt unter Feuererscheinung (27). Von kochender Salzsäure wird es, wenn auch sehr langsam, unter Wasserstoffentwicklung gelöst; es bekundet darin den Charakter eines Metalles. Durch Königswasser wird es leicht gelöst.

Anwendungen. Das Antimon ist ein Bestandteil verschiedener Metallegierungen. Die wichtigste von diesen ist das Letternmetall, aus welchem die Lettern für den Buchdruck hergestellt werden. (Dasselbe enthält Blei (50 %), Antimon (25 %) und Zinn 25 %. Die Zusammensetzung ist jedoch öfter auch eine etwas andere.

Antimonwasserstoff SbH_3

166. entsteht, wenn nascenter Wasserstoff auf eine lösliche Antimonverbindung einwirkt. Am besten bereitet man ihn so, daß man eine Legierung von 2 Gewichtsteilen Magnesium, mit 1 Gewichtsteil Antimon

unter Abkühlung mit verdünnter Salzsäure behandelt. Diese Methode liefert, wie alle andern, ein Produkt, das zwar eine reichliche Beimengung von Wasserstoff enthält, jedoch auch 10—14 % SbH_3. Läßt man es jedoch durch eine U-Röhre hindurchpassieren, welche in flüssige Luft eingetaucht ist, so kondensiert sich der Antimonwasserstoff zu einer weißen festen Masse, welche alsbald schmilzt, wenn sie aus dem Kühlmittel herausgenommen wird. Sie verflüchtigt sich zu einem ziemlich beständigen Gas. Die geringsten Spuren von Sauerstoff dagegen verursachen eine Abscheidung von Antimon.

Läßt man einen elektrischen Funken durch das Gas hindurchschlagen, so explodiert es, Antimon scheidet sich ab und es zeigt sich, daß das freigewordene Volumen Wasserstoff $1^1/_2$ so groß ist wie das des Antimonwasserstoffes was der Formel SbH_3 entspricht. Beim Erhitzen über 150° zersetzt es sich rasch.

Antimonwasserstoff hat einen charakteristischen fäuligen Geruch, der ganz anders ist, wie der des Phosphor- und Arsenwasserstoffes.

Wenn das Gemisch von Wasserstoff und Antimonwasserstoff erhitzt wird, wie im Marshschen Apparat (**157**), so gibt es einen Metallspiegel; und die Flamme liefert Flecken auf kaltem Porzellan analog wie AsH_3. Dieser Metallanflug unterscheidet sich jedoch von Arsenflecken durch dunklere Farbe, Unlöslichkeit in Hypochloritlösung und geringere Flüchtigkeit beim Erhitzen im Wasserstoffstrom. Aus Silberlösung fällt SbH_3 einen schwarzen Niederschlag, der aus einem Gemisch von Ag_3Sb und Ag besteht.

Halogenverbindungen des Antimons.

167. Zwei Verbindungen des Chlors mit diesem Element sind bekannt: $SbCl_3$ und $SbCl_5$.

Antimontrichlorid $SbCl_3$ wird erhalten, wenn Schwefelantimon oder Antimonoxyd mit konzentrierter Salzsäure behandelt wird. Es ist eine farblose, blättrig kristallinische und zugleich weiche Masse, welche aus diesem Grunde früher den Namen „Antimonbutter" (butyrum antimonii) führte. Ihr Schmelzpunkt ist 73·5°, ihr Siedepunkt 223·5°; die Dampfdichte 7·8 (Luft = 1) entspricht der Formel $SbCl_3$.

In salzsäurehaltigem Wasser ist $SbCl_3$ löslich; durch reines Wasser wird es zersetzt unter Bildung von Oxychloriden. Die Zusammensetzung des Oxychlorids hängt von der Menge und der Temperatur des zur Zersetzung verwendeten Wassers ab. Wird 1 Gewichtsteil $SbCl_3$ mit 1·7 Gewichtsteilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur vermischt, so entsteht ein Niederschlag, der nach

einiger Zeit kristallinisch wird und die Zusammensetzung $SbOCl$ hat. Bei Anwendung von 5—50 Gewichtsteilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf 1 Gewichtsteil $SbCl_3$ wird das Oxychlorid $Sb_4O_5Cl_2$ ($= 2SbOCl, Sb_2O_3$) erhalten, welches beim Stehen allmählich kristallinisch wird. Wenn man diese Niederschläge wiederholt mit Wasser kocht, so verlieren sie zum Schluß alles Chlor und gehen in das Trioxyd Sb_2O_3 über.

Diese durch Wasser entstehenden Niederschläge von Oxychloriden heißen *Algarotpulver* und wurden früher als Heilmittel verwendet.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$ wird bereitet, indem man Antimon im Chlorstrom erhitzt oder geschmolzenes $SbCl_3$ mit Chlor behandelt. Es ist eine gelbe, rauchende, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei -6^0 kristallisiert. In der Hitze dissoziiert es in $SbCl_3$ und Cl_2. Es vereinigt sich mit Wasser zu $SbCl_5 \cdot H_2O$ und $SbCl_5 \cdot 4H_2O$. Von heißem Wasser wird es in Salzsäure und Pyroantimonsäure zerlegt.

Sauerstoffverbindungen des Antimons

168. sind drei bekannt: Antimontrioxyd Sb_2O_3, Antimontetroxyd Sb_2O_4 und Antimonpentoxyd Sb_2O_5.

Antimontrioxyd kommt als Mineral vor, Senarmontit; es kann durch Verbrennen von Antimon an der Luft erhalten werden, sowie durch Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure. Es ist dimorph, da sowohl reguläre wie rhombische Kristalle vorkommen.

Es stellt ein lichtgelbes kristallinisches Pulver dar, das in Wasser nahezu unlöslich ist. Bei 1560° ist es flüchtig; die Dampfdichte bei dieser Temperatur entspricht der Formel Sb_4O_6. Es ist in Schwefel- und Salpetersäure unlöslich, wird jedoch leicht von Salzsäure, Weinsäure und Alkalien gelöst. Beim Erhitzen an der Luft wird es in Sb_2O_4 verwandelt.

Dem Trioxyd entspricht das Hydroxyd $Sb(OH)_3$. Dieses Hydrat scheidet sich ab, wenn Brechweinstein (s. unten) mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Es gibt leicht 1 Mol. Wasser ab und geht in das Hydrat $SbO \cdot OH$, die metantimonige Säure über. Letztere erhält man bequemer, wenn man eine Lösung von $SbCl_3$ mit Sodalösung versetzt:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2SbO \cdot OH + 6NaCl + 3CO_2.$$

Es bildet einen weißen Niederschlag, welcher durch Kochen mit Wasser in Antimonoxyd übergeführt wird. Diese metantimonige

Säure ist in Alkalien löslich unter Bildung von metantimonigsauren Salzen. Kristallisiert ist z. B. das Metantimonit $NaSbO_2 + 3H_2O$ erhalten worden; dasselbe ist in Wasser schwer löslich; beim Verdampfen seiner Lösung zersetzt es sich.

Anderseits zeigt das Antimonhydroxyd basische Eigenschaften, insofern es sich mit Säuren zu Salzen vereinigt. Es sind sowohl Salze von $Sb(OH)_3$ wie von $SbO(OH)$ bekannt. Beispiele ersterer Art sind das kristallisierte Antimonsulfat $Sb_2(SO_4)_3$, das Nitrat $Sb(NO_3)_3$ u. s. w. Wie von andern dreiwertigen Metallen sind auch Doppelsulfate, z. B. $KSb(SO_4)_2$ bekannt. Bezüglich der Salze, welche sich von $SbO \cdot OH$ ableiten, kann man sich denken, daß die Gruppe SbO die Stelle eines einwertigen Metalles einnimmt. $SbO \cdot OH$ ist demnach mit $K \cdot OH$ u. a. zu vergleichen. Man hat aus diesem Grunde die Gruppe (SbO) mit dem Namen Antimonyl belegt. Ein Salz desselben ist das Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4$. Die bekannteste Antimonylverbindung ist der Brechweinstein oder Kaliumantimonyltartrat:

$$\frac{K}{(SbO)}C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O,$$

welcher in der Medizin verwendet wird; er wird durch Kochen von saurem weinsauren Kali (Weinstein) mit Antimonoxyd und Wasser dargestellt; der Brechweinstein ist in Wasser leicht löslich.

Antimonpentoxyd und Antimonsäure.

Antimonsäure H_3SbO_4 wird durch Erwärmen von Antimon mit konzentrierter Salpetersäure und durch Zersetzung von $SbCl_5$ mit Wasser gewonnen. Sie bildet ein weißes, in Wasser und in Salpetersäure fast unlösliches Pulver; doch färbt sie in feuchtem Zustande Lackmuspapier rot. Wenn Kalisalpeter mit Antimonpulver erhitzt wird, so entsteht unter explosiver Reaktion das Kaliumsalz der Metaantimonsäure $KSbO_3$. Beim Kochen mit Wasser löst sich dieses auf und gibt Monokaliumorthoantimoniat KH_2SbO_4; durch Schmelzen mit Kali entsteht daraus Kaliumpyroantimoniat $K_4Sb_2O_7$, welches sich in Wasser zu $2KOH$ und $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ auflöst. Letzteres wird als Reagens auf Natrium gebraucht, da das Salz $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Beim Antimon begegnen wir also wie beim Phosphor drei Arten von Säuren, welche der höchsten Oxydationsstufe angehören; sie entsprechen in ihren Formeln denen des Phosphors.

Antimonpentoxyd Sb_2O_5 (von unbekannter Molekulargröße) kann durch Erhitzen von Antimonsäure auf 300° erhalten werden. Es bildet ein gelbes amorphes Pulver, löslich in Salzsäure. Bei



starkem Erhitzen gibt es seinen Sauerstoff zum Teil ab und geht in Antimontetroxyd Sb_2O_4 (s. oben) über, ein weißes Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird, doch beim Erkalten diese Färbung wieder verliert. Man kann es als meta-antimonsaures Antimonyl auffassen: $SbO_3 \cdot SbO$.

Schwefelverbindungen des Antimons.

169. Antimontrisulfid Sb_2S_3 kommt in der Natur vor (**165**). Künstlich erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung des Trichlorids. Es scheidet sich dabei als amorphes rotes Pulver ab. Dasselbe läßt sich schmelzen; beim Erkalten kristallisiert es dann und hat das Äußere des Minerals.

Eine Sauerstoffverbindung Sb_2S_2O kommt in der Natur vor als Rotspießglanzerz; eine Verbindung von vermutlich der gleichen Zusammensetzung erhält man durch Erwärmen einer Lösung von $SbCl_3$ mit Natriumthiosulfat; das so erhaltene Präparat führt den Namen Antimonzinnober.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5, Goldschwefel, fällt nieder, wenn in die angesäuerte Lösung von Antimonsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet wird; leichter wird es durch Zersetzung von sulfantimonsaurem Natrium mittels verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet ein orangerotes amorphes Pulver, das durch starkes Erhitzen in Sb_2S_3 und S_2 gespalten wird. In verdünnten Säuren ist es unlöslich; durch starke Salzsäure wird es in der Siedehitze gelöst unter Bildung von $SbCl_3$, H_2S und Schwefel. In wäßrigen Alkalien und deren Sulfiden löst es sich leicht unter Bildung von Sulfantimoniaten M_3SbS_4. Von diesen ist das bekannteste das Natriumsulfantimoniat $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, Schlippes Salz. Es kann durch Kochen von Sb_2S_3 mit Schwefel und Natronlauge erhalten werden. Es kristallisiert in großen farblosen Tetraëdern, ist in Wasser leicht löslich (1 Gewichtsteil in 2·9 Gewichtsteilen Wasser bei 15°) und reagiert alkalisch. Durch Säuren wird es unter Abscheidung von Sb_2S_5 zersetzt. Letzteres geschieht auch schon durch Kohlensäure; daher bedecken sich die Kristalle, an der Luft, nach einiger Zeit mit einer gelbroten Schicht von Sb_2S_5. Die freie Sulfantimonsäure ist nicht bekannt.

Wismut.

170. Dieses Element gehört in physikalischer Hinsicht völlig zu den Metallen, und auch nach seinen chemischen Eigenschaften schließt es sich diesen nahezu völlig an, insofern seine Oxyde hauptsächlich basische Eigenschaften haben.

In der Natur kommt es vornehmlich gediegen vor; jedoch auch in der Form des Sulfids Bi_2S_3, Wismutglanz. Durch Rösten wird das letztere in Wismutoxyd Bi_2O_3 verwandelt, aus welchem das Element durch Reduktion mit Kohle gewonnen werden kann. Das gediegen vorkommende Metall ist meistens sehr rein. Eine etwa nötige Reinigung wird so vorgenommen, daß man das geschmolzene Metall über eine erhitzte, schräg gestellte Eisenplatte fließen läßt, wobei die Verunreinigungen sich oxydieren. Die Menge des vorkommenden Wismuts ist nicht sehr groß.

Physikalische Eigenschaften. Das Wismut gleicht äußerlich sehr dem Antimon; es ist wie dieses kristallisiert, metallglänzend und sehr spröde, unterscheidet sich von ihm jedoch durch seine rötlich silberweiße Farbe. Sein spez. Gewicht ist 9·823. Es schmilzt bei 286·3° und siedet oberhalb 1090°; im Wasserstoffstrom kann es destilliert werden.

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Wismut an der Luft unveränderlich. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Bi_2O_3; es verbindet sich direkt mit den Halogenen; von Salzsäure und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; in Salpetersäure löst es sich dagegen leicht unter Bildung des Nitrats. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweicht SO_2 und es entsteht Sulfat. Eine Wasserstoffverbindung des Wismuts ist nicht bekannt.

Das Wismut dient zur Herstellung leicht schmelzender Metalllegierungen, wie man sie braucht, um Abgüsse von Holzschnitten zu machen, für Stereotypen u. a. Die bekanntesten wismuthaltigen Legierungen sind Newtons Metall (8 Wismut, 5 Blei, 3 Zinn), Schmelzpunkt 94·5°; Roses Metall (2 Wismut, 1 Blei, 1 Zinn) Schmelzpunkt 93·75°; Woods Metall (4 Wismut, 2 Blei, 1 Zinn, 1 Cadmium), Schmelzpunkt 60·5°.

Halogenverbindungen.

171. Es sind nur Verbindungen von Typus BiX_3 bekannt.

Wismutchlorid $BiCl_3$ entsteht durch direkte Synthese aus den Elementen, leichter durch Auflösen von Wismut in Königswasser. Es ist weiß und kristallisiert; sein Schmelzpunkt liegt zwischen 225—230°, sein Siedepunkt bei 435°. Seine Dampfdichte beträgt 11·35 (Luft = 1) entsprechend der Formel $BiCl_3$. In wenig Wasser löst es sich zu einer sirupdicken Flüssigkeit auf; mit viel Wasser liefert es Wismutoxychlorid BiOCl und HCl. Dieses Oxychlorid ist ein weißes Pulver, nicht in Wasser aber in Säuren löslich.



Sauerstoffverbindungen.

172. Vier Oxyde sind bekannt: BiO, Bi_2O_3, BiO_2 und Bi_2O_5.

Wismutoxydul BiO wird erhalten durch Vermischen von alkalischer Zinnchlorürlösung mit einer Lösung von $BiCl_3$. Es fällt dabei ein braunschwarzer Niederschlag von BiO aus. An der Luft erhitzt verglimmt es wie Zunder. Es ist fraglich, ob dieser Niederschlag ein einheitlicher Körper ist.

Wismuttrioxyd Bi_2O_3 ist das bekannteste Oxyd dieses Elementes; es hat ausschließlich basische Eigenschaften. Man kann es durch Erhitzen des Nitrats oder Carbonats bereiten oder auch so, daß man aus der Lösung eines Wismutsalzes mittels einer Base das Hydroxyd fällt und dieses erhitzt. Wird die kochende Lösung eines Wismutsalzes mit Kali versetzt, so scheidet sich das Trioxyd in mikroskopisch kleinen glänzenden Nadeln ab. Wie die übereinstimmenden Oxyde des Arsens und Antimons ist es dimorph.

Wismutdioxyd BiO_2 ist wenig untersucht; es ist ein gelbrotes Pulver.

Wismutpentoxyd Bi_2O_5 erhält man durch Erhitzen von Wismutsäure (173) auf 130°. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches sehr unbeständig ist und beim Erhitzen Sauerstoff abgibt, ebenso wenn es mit Schwefelsäure erwärmt wird. Mit Salzsäure entsteht nicht das entsprechende Pentachlorid $BiCl_5$, sondern freies Chlor und $BiCl_3$.

Hydroxyde und Salze.

173. Wismuthydroyd $Bi(OH)_3$ wird durch Fällen eines Wismutsalzes mit Alkali gewonnen; es ist ein weißes amorphes Pulver, unlöslich in Kali oder Ammoniak. Durch Erwärmen auf 100° geht es unter Verlust eines Moleküls Wasser in BiO·OH über. Diese beiden Hydroxyde haben ausschließlich basischen Charakter; die Salze, welche sich von $Bi(OH)_3$ ableiten, heißen neutrale, die des BiO·OH basische.

Das neutrale Nitrat $Bi(NO_3)_3$ wird durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure erhalten. Es kristallisiert mit 5 Mol Kristallwasser in großen durchscheinenden triklinen Prismen; es zerfließt an der Luft. Durch Wasser wird es in basische Nitrate verwandelt, wovon verschiedene bekannt sind. Wird es mit ± 20 Teilen heißem Wasser übergossen, so wird ein Produkt von nicht ganz konstanter Zusammensetzung erhalten, welches jedoch nahe der Formel $(Bi_2O_3)_6(N_2O_5)_5 \cdot 9H_2O$ oder $2BiO \cdot NO_3 + Bi(NO_3)_2 + 3Bi(OH)_3$ liegt. Es ist unter dem Namen Magisterium bismuthi (bismuthum subnitricum) bekannt und wird in der Medizin angewendet.

Wismutsulfat $Bi_2(SO_4)_3$ wird als eine amorphe weiße Masse erhalten, wenn das Metall mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird. Mit Wasser gibt es ein basisches Sulfat $Bi_2(OH)_4SO_4$.

Das Kaliumsalz der Wismutsäure $KBiO_3$ wird erhalten, wenn eine fast kochende Lösung von Kali (spez. Gewicht 1·43) und Chlorkalium, in der Bi_2O_3 suspendiert ist, elektrolysiert wird. Es scheidet sich dann ein fester Beschlag von dunkelroter Farbe auf der Wand der Platinschale ab (Anode), welcher die angegebene Zusammensetzung hat. Durch ganz kurzes Aufkochen mit konzentrierter Salpetersäure wird daraus die scharlachrote Wismutsäure $HBiO_3$ gewonnen. Bei einer Temperatur von 100—120° verliert die Säure ihr Hydratwasser, die Farbe geht von Rot in Braun und schließlich in Schwarz über unter allmählicher Sauerstoffabgabe. Erhitzt man nun vorsichtig weiter, so wird bei etwa 300° die ganze Menge plötzlich intensiv ziegelrot. Es ist dies eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen Trioxyds Bi_2O_3. Bi_2O_4 (d. i. $2BiO_2$) kann als ein basisches Wismutsalz dieser Säure angesehen werden: $BiO \cdot BiO_3$.

Schwefelverbindungen.

174. Wismuttrisulfid kommt in der Natur vor (**170**); künstlich wird es durch Erhitzen von Wismut mit Schwefel erhalten oder durch Einleiten von H_2S in die wäßrige Lösung eines Wismutsalzes. Im letzteren Falle wird ein amorphes schwarzes Pulver ausgefällt, welches sich in warmer verdünnter Salpetersäure leicht löst. Es ist unlöslich in Alkalien oder deren Sulfiden, bildet also keine Sulfosalze. Wenn es mit Alkalisulfidlösung auf 200° erhitzt wird, wandelt es sich in eine kristallisierte Form um, welche dem natürlichen Mineral gleicht.

Es ist auch eine Verbindung Bi_2S_2 bekannt: graue nadelförmige Kristalle; man erhält dieselben durch Zusammenschmelzen der Elemente im Verhältnis ihrer Atomgewichte und schnelles Abkühlen.

Übersicht der Stickstoffgruppe.

175. Wie die Halogene und die Elemente der Sauerstoffgruppe bilden die zuletzt behandelten Elemente, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut eine natürliche Gruppe. Ihre Zusammengehörigkeit zeigt sich schon in den Formeltypen ihrer Verbindungen. Die Wasserstoffverbindungen haben den Typus RH_3 (fehlt bei Bi), die Halogenverbindungen RX_3 und RX_5 (letztere fehlt wiederum bei Bi), die Sauerstoffverbindungen R_2O_3 und R_2O_5. Mit andern Worten, die Elemente dieser Gruppe sind drei- oder fünfwertig. Gerade wie in den früher besprochenen Gruppen findet man auch hier beim Steigen des Atomgewichtes eine schrittweise Änderung der physikalischen Eigenschaften, wie die nachstehende Tabelle (S. 210) zeigt.

Auch in den chemischen Eigenschaften sind regelmäßige Änderungen wahrzunehmen, welche sich allgemein dahin zusammenfassen lassen, daß mit steigendem Atomgewicht der metalloide Charakter des

Elementes sich dem metallischen nähert. Vom Stickstoff kennt man nur indifferente und säurebildende Oxyde; ebenso noch vom Phosphor. Das Arsen bekundet dagegen in As_2O_3 bereits einen sehr schwach basischen Charakter, da dasselbe mit Salzsäure $AsCl_3$ geben kann, welches umgekehrt durch Wasser unter Bildung von Salzsäure und As_2O_3 zersetzt wird. In Sb_2O_3 ist dieser basische Charakter noch etwas verstärkt; einzelne Salze und Doppelsalze desselben mit Säuren

	N	P	As	Sb	Bi
Atomgewicht . .	14·04	31·0	75	120	208·5
Spez. Gewicht . (Wasser = 1)	0·885 flüssig	1·8—2·1	4·7—5·7	6·7	9·8
Schmelzpunkt .	—	+ 44·4	ca. 500°	+630°	+268°
Siedepunkt . . .	−194·4	+278°	—	bei Glühhitze	
Farbe	farblos	gelb oder rot	grau	weiß	rötlich-weiß

sind bekannt; das entsprechende Chlorid erleidet durch Wasser nicht sofort eine vollständige hydrolytische Spaltung, sondern es enstehen Oxychloride, welche erst von sehr viel Wasser völlig in Sb_2O_3 umgewandelt werden. Während die höchsten Oxyde des Arsens und Antimons noch ausschließlich saure Eigenschaften besitzen, ist beim Wismut der saure Charakter so gut wie vollständig verschwunden; das Oxyd Bi_2O_3 hat ausschließlich basische Eigenschaften, und Bi_2O_5 verhält sich wie ein Superoxyd, d. h. es gibt leicht Sauerstoff ab (entwickelt mit Salzsäure Chlor) und geht in Bi_2O_3 über. $BiCl_3$ liefert mit Wasser BiOCl, welches von mehr Wasser nicht weiter zersetzt wird.

Auch bei den Wasserstoffverbindungen ist die graduelle Änderung der Eigenschaften sehr deutlich; zunächst hinsichtlich der Beständigkeit. NH_3 wird erst durch sehr starkes Erhitzen zerlegt, PH_3, AsH_3 und SbH_3 in gleicher Reihenfolge bei niedrigeren Temperaturen, und die Wasserstoffverbindung des Wismuts ist so unbeständig, daß man ihre Bildungs- und Existenzbedingungen bis jetzt noch nicht hat ermitteln können. Eine analoge Abstufung bemerkt man in ihrem Vermögen in wäßriger Lösung Ionen XH_4 zu bilden. Dieses ist stark bei Ammoniak, viel schwächer bei Phosphin, und verschwindet bei den Wasserstoffverbindungen des Arsens und Antimons.

Bei den Schwefelverbindungen ist schrittweise Farbenänderung zu bemerken. P_2S_5 ist hellgelb, As_2S_5 intensiv gelb, Sb_2S_5 rot, Bi_2S_3

schwarz. Die drei erstgenannten sind Anhydrosulfide von Sulfosäuren (**164**), das Wismutsulfid dagegen nicht, worin sich wiederum die mehr basische Natur des Wismuts zu erkennen gibt.

Kohlenstoff.

176. Kohlenstoff kommt in der Natur sowohl in freiem wie in gebundenem Zustande vor.

Gebunden findet sich der Kohlenstoff in großer Menge in den kohlensauren Salzen, vor allem im kohlensauren Kalk, dem Kalkstein, welcher ganze Gebirge bildet. Ferner ist der Kohlenstoff eines der Elemente, aus welchem die Tier- und Pflanzenkörper aufgebaut sind. Er kommt darin in zahlreichen Verbindungen vor. Noch größer ist wohl die Zahl der künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen. Die Zahl der Kohlenstoffverbindungen übertrifft weit die aller andern Verbindungen. Aus diesem Grunde und wegen der Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen pflegt man dieselben getrennt für sich, als „organische Chemie“, zu behandeln. Um einen allgemeinen Überblick über die Elemente zu ermöglichen, ist es trotzdem zweckmäßig, auch in der anorganischen Chemie einige Kohlenstoffverbindungen zu besprechen.

Allotrope Zustände des Kohlenstoffes.

Man kennt deren drei: Diamant, Graphit und amorphe Kohle.

a) Diamant. Lavoisier hat gezeigt, daß dieses Mineral aus Kohlenstoff besteht.

Schon im siebzehnten Jahrhundert vermuteten Anselmus de Boot und Newton wegen des starken Lichtbrechungsvermögens des Diamanten, daß derselbe zu verbrennen sein müsse; doch erst im Jahre 1694 wurden auf Anregung Cosmos' III, Großherzogs von Toskana, von Averani und Targioni, Mitgliedern der Academia del Cimento zu Florenz, Versuche hierüber angestellt; dieselben ergaben, daß der Diamant im Brennpunkt eines Hohlspiegels verbrennt. Später nahm auch Francois Etienne de Lorraine wahr, daß derselbe im Schmiedefeuer verbrennt. Da indessen der Diamant zur damaligen Zeit fast allgemein für eine sehr reine Art Quarz gehalten wurde, so fanden die genannten Beobachtungen keinen Glauben. In den Jahren 1766—1772 wurden jedoch von vielen französischen Gelehrten (unter anderen d'Arcet, Rouelle, Cadet, Macquer und Lavoisier) gemeinschaftlich mit bewundernswerter Sorgfalt und Genauigkeit abermals Versuche angestellt, zu denen anfänglich die großen Pariser Juweliere unentgeltlich Diamanten lieferten; dieselben bewiesen, daß der Diamant bei Abschluß der Luft beim Erhitzen unverändert bleibt, bei Luftzutritt aber ver-

brennt. Später hat Lavoisier gezeigt, daß bei dieser Verbrennung Kohlendioxyd entsteht; und im Jahre 1814 zeigte Davy, daß bei der Verbrennung von Diamant nichts andres als CO_2 entsteht und dieser also reiner Kohlenstoff ist. Ferner hat Krause im Jahre 1890 gefunden, daß, wenn man das durch Verbrennung von Diamant erhaltene Kohlendioxyd mit Natron verbindet, Soda entsteht, welche in jeder Hinsicht mit der gewöhnlichen Soda identisch ist. Endlich ist es gelungen, Diamant aus amorphem Kohlenstoff herzustellen (siehe unten).

Der Diamant kristallisiert im regulären System. Meistens ist er farblos, aber man kennt auch gelbe und schwarze Diamanten; die letzteren tragen den Namen Carbonado. Das spez. Gewicht der Diamanten beträgt 3·50—3·55; sie sind schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität. Der Brechungsindex ist sehr hoch: $n = 2 \cdot 42$. Die Härte des Diamanten ist so groß, daß er alle andern Mineralien ritzt. Wenn Diamant bei Luftabschluß einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird, so wandelt er sich in Graphit um. Durch die stärksten Oxydationsmittel, z. B. durch ein Gemenge von Salpetersäure und Kaliumchlorat, wird er nicht angegriffen.

Im Jahre 1893 ist es Moissan gelungen, Diamanten auf künstlichem Wege darzustellen, welche allerdings von sehr geringen Dimensionen waren; die größten hatten ca. 0·5 mm Durchmesser.

Er löste dazu Kohlenstoff bei sehr hoher Temperatur in geschmolzenem Eisen auf und kühlte diese Lösung plötzlich ab. Dies wurde dadurch erreicht, daß Eisen im elektrischen Ofen bei hoher Temperatur mit reinem (durch Verkohlen von Zucker erhaltenem) Kohlenstoff in Berührung gebracht wurde. Nachdem es sich damit (bei ca. 3000°) gesättigt hatte, wurde die geschmolzene Masse plötzlich abgekühlt, indem sie in die axiale Bohrung eines durch Wasser gekühlten Kupferblockes gegossen wurde.

Roozeboom erklärt die hierbei stattfindende Diamantbildung folgendermaßen: Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Übergang von Diamant in Graphit von Wärmeabsorption begleitet. Demnach ist Diamant der bei niedrigerer, Graphit der bei höherer Temperatur beständige Zustand, analog dem, was bei der rhombischen und monoklinen Form des Schwefels zu beobachten ist. Während jedoch in diesem Fall die Umwandlungsgeschwindigkeit der monoklinen Form bei niedriger Temperatur ziemlich groß und diese daher nur kurze Zeit unterhalb des Übergangspunktes existenzfähig ist, ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von Graphit in Diamant bei Temperaturen unter 1000° schon unmerkbar geworden. Kohlenstoff, der sich als Graphit aus geschmolzenem Eisen absetzt, kann deshalb nicht mehr in Diamant übergehen. Die plötzliche Abkühlung des geschmolzenen Eisens bewirkt, daß der Kohlenstoff

rasch in ein Temperaturgebiet gebracht wird, in welchem Diamant die stabile Form ist, so daß sich diese aus der Lösung absetzen kann.

Wenn das Eisen vollkommen erkaltet ist, wird es mit Hülfe von Säuren weggenommen; der Kohlenstoff, welcher sich nicht mit dem Eisen verbunden hatte, bleibt übrig. Er besteht zum Teil aus kleinen Diamanten, welche an Härte, Kristallform u. s. w. dem natürlichen Diamant vollkommen gleichen. Die nebenstehenden Figuren (Fig. 45) geben ein vergrößertes Bild derselben. Die künstlichen Diamanten zeigen dieselben Eigenschaften, wie die natürlichen rohen Diamanten, nämlich die abgerundeten Kanten und Winkel und die Streifen.



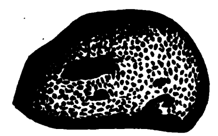


Fig. 45
Künstliche Diamanten (vergr.).

Der elektrische Ofen, den Moissan zu diesen und zahlreichen andern Versuchen gebrauchte, ist von sehr einfacher Konstruktion. Er besteht aus zwei gut aufeinander schließenden Blöcken von ungelöschtem Kalk. In dem unteren Block ist eine Rinne, in welche die Kohlenspitzen hineingelegt werden. Der obere Block ist an seiner unteren Seite schwach konkav ausgehöhlt, um die Wärmestrahlen nach dem Tiegel zurückzuwerfen. Fig. 46 zeigt den Durchschnitt eines elektrischen Ofens, Fig. 47 eine Abbildung des Ofens in Tätigkeit.



Fig. 46. Durchschnitt von Moissans elektrischem Ofen.

Die Temperaturen, die in dem elektrischen Ofen erhalten werden, sind die folgenden:

Strom von	30	Ampère	und	55	Volt	mit Dampfmaschine von	4	Pferdekr.	2250°.
„ „	100	„	„	45	„	„ „ „	8	„	2500°.
„ „	450	„	„	70	„	„ „ „	50	„	3000°.

Die letzte Temperatur kann jedoch nur während kurzer Zeit angewendet werden, da hierbei der ungelöschte Kalk schmilzt und flüssig wie Wasser wird. Bei 2500° nimmt der Kalk in wenigen Minuten eine kristallinische Struktur an.

b) Graphit ist ebenfalls kristallisierter Kohlenstoff. Im Gegensatz zum Diamant ist er sehr weich, undurchsichtig und ein guter Leiter der Wärme und Elektrizität. Sein spez. Gewicht beträgt 2·09 bis 2·23. Oben wurde schon erwähnt, wie Graphit auf künstlichem Wege erhalten werden kann, nämlich durch langsame Kristallisation

von Kohlenstoff aus geschmolzenem Eisen und durch starkes Erhitzen von Diamanten. Es gibt verschiedene Arten von Graphit. Wird Graphit mit einem Gemisch von vollkommen trocknem Kaliumchlorat und sehr konzentrierter Salpetersäure behandelt, so geht er in eine gelbe kristallisierte Substanz über, die außer Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält und den Namen Graphitsäure bekommen hat. Diese Substanz zeigt die Eigentümlichkeit, daß sie sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt und

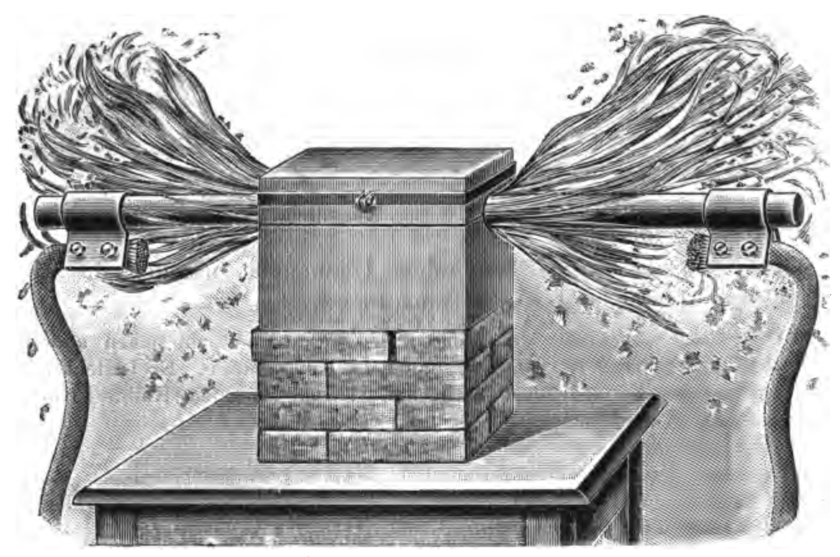


Fig. 47. Moissan's elektrischer Ofen in Tätigkeit.

dabei ein sehr großes Volumen äußerst feinen amorphen Kohlenstoffes liefert. Graphit findet Verwendung für die Darstellung von Bleistiften, Schmelztiegeln u. s. w.

c) Amorpher Kohlenstoff. Vollkommen rein erhält man amorphen Kohlenstoff durch Verkohlen von Zucker. Die erhaltene Masse kocht man zum Entfernen von Mineralstoffen mit Säuren aus und glüht zum Schluß, um allen Wasserstoff zu entfernen, längere Zeit im Chlorstrom. Man kann zu seiner Darstellung auch vom Ruß ausgehen. Der amorphe Kohlenstoff ist undurchsichtig, schwarz und unschmelzbar. Nur bei der höchsten Temperatur, die Moissan mit seinem Ofen erreichen konnte, indem er einen elektrischen Strom von 2000 Ampère und 80 Volt (erhalten mit einer Dampfmaschine von 300 Pferdekräften) in Anwendung brachte, glückte es ihm, Kohlenstoff zu sublimieren; das Sublimat war Graphit. Das spez. Gewicht des amorphen Kohlenstoffes beträgt 1·5—2·3.

Man kennt verschiedene Arten des amorphen Kohlenstoffes. Gaskohle und Koks werden als Rückstand bei der trocknen Destillation der Steinkohle erhalten und leiten Wärme und Elektrizität. Holzkohle ist sehr porös und kann in ihren Poren bedeutende Mengen von Gasen verdichten, von Ammoniak z. B. das 90fache Volumen. Beim Erwärmen oder bei Druckverminderung entweichen diese Gase wieder vollkommen. Knochenkohle wird durch Erhitzen von Knochen unter Luftabschluß erhalten; die erhaltene schwarze Masse wird mit Salzsäure von den anwesenden Phosphaten und Karbonaten befreit. Sie besitzt die Fähigkeit, aus Flüssigkeiten Farbstoffe und gewisse Salze, z. B. Bleisalze, aufzunehmen. Die Kohle, die man bei der trocknen Destillation von Zucker erhält, wird ihres eigentümlichen Glanzes wegen Glanzkohle genannt. Diese verschiedenen Arten von Kohle bestehen nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthalten auch andere Stoffe in größerer oder geringerer Menge. Im allgemeinen sind diese Arten desto bessere Leiter für Wärme und Elektrizität, je länger und höher dieselben erhitzt worden sind.

177. Die verschiedenen Kohlenarten finden jede ihre besondere Verwendung.

Ruß dient zur Herstellung von Tusche, Druckerschwärze u. s. w. Gaskohle wird wegen ihres elektrischen Leitvermögens in der Elektrotechnik verwendet. Holzkohle wird bei der Schießpulverfabrikation gebraucht; Knochenkohle als Filter, um Farbstoffe, schlechtriechende Gase oder schädliche Salze (Bleisalze) aus dem Trinkwasser zu entfernen; ferner wird sie in großem Maßstabe in den Zuckerfabriken benutzt, um Rohzuckerlösungen zu entfärben.

Weitaus den stärksten Gebrauch macht man jedoch von der Kohle als Heizstoff. Die durch Verbrennen von Kohle erzeugte Wärme dient zum Erwärmen unserer Wohnungen, zum Betrieb von Dampfmaschinen u. s. w.

Als Brennstoffe werden vornehmlich Holzkohle, Koks, Steinkohle (in ihren verschiedenen Arten), Braunkohle und Torf benutzt.

Holzkohle wird durch Erhitzen von Holz in eisernen Retorten dargestellt. Wertvoll sind hierbei die Nebenprodukte Holzteer und Holzessig („Org. Ch.“ *89*).

Koks werden durch Erhitzen von Steinkohle in besonderen Öfen (Verkoker) in großen Massen erzeugt; sie bilden den Destillationsrest der Steinkohlen bei der Leuchtgasfabrikation.

Torf, Braunkohle und Steinkohle verdanken ihre Bildung dem gleichen geologischen Prozeß, nämlich der langsamen Verwesung von Pflanzenresten bei Luftabschluß. Braunkohle und Torf sind die jüngste, Steinkohle und vornehmlich Anthracit die älteste Formation. Bei diesem Übergang entwickeln sich Kohlendioxyd und Methan CH_4 und die zurückbleibende Masse wird reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff als die entsprechende Hauptmasse des Pflanzenkörpers, die Cellulose.

Dies zeigt die folgende Tabelle:



	Prozente		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Cellulose	50·0	6·0	44·0
Torf	60·0	5·9	34·1
Braunkohle	67·0	5·8	27·2
Stein(Kannel-)kohle . .	85·8	5·8	8·3
Anthracit	94·0	3·4	2·6

Die Pflanzen, aus denen diese Formationen ursprünglich bestanden, sind verschieden. Torf ist nach seiner Struktur vornehmlich aus Sumpfgewächsen, Moosarten und dergl. entstanden, Steinkohle aus vorweltlichen Pflanzen, riesigen Schachtelhalmen, Lepidodendren und Sigillarien.

Molekular- und Atomgewicht des Kohlenstoffes. Chemische Eigenschaften.

178. Das Kohlenstoffmolekül besteht aus einer großen Anzahl von Atomen. Wie groß diese Anzahl ist, konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Man nimmt an, daß der Graphit eine größere Anzahl Atome in seinem Molekül enthält als der amorphe Kohlenstoff, und der Diamant mehr als der Graphit, weil Graphit und Diamant durch chemische Reagentien schwerer angreifbar sind, und weil ihr spez. Gewicht größer ist.

Von einer Bestimmung der Dampfdichte des Kohlenstoffes kann natürlich keine Rede sein. Auch die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung, die Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen hervorruft, ist unausführbar, weil man keine Mittel kennt, um bei dem Schmelzpunkt des Eisens Temperaturunterschiede von $^1/_{50}$—$^1/_{100}{}^0$ zu messen. Außerdem würde die Beobachtung noch dadurch kompliziert werden, daß Eisen mit Kohlenstoff Verbindungen eingeht.

Daß die Zahl der Atome im Kohlenstoffmolekül jedoch groß sein muß, kann man sich in folgender Weise klar machen. Bei der Oxydation von amorphem Kohlenstoff mit Kaliumpermanganat entsteht namentlich Mellithsäure, welche 12 Kohlenstoffatome in ihrem Molekül enthält. Hierdurch wird es ziemlich wahrscheinlich, daß das Kohlenstoffmolekül wenigstens 12 Atome enthält, weil bei der Oxydation organischer Körper beinahe immer Stoffe entstehen, die entweder eine kleinere oder die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome in ihrem Molekül enthalten. Aus folgendem Grunde ist jedoch anzunehmen, daß die Zahl der Atome in dem Kohlenstoffmolekül viel größer als 12 ist. Wenn man durch eine erhitzte Röhre Grubengas CH_4 leitet, entsteht unter anderm Äthylen C_2H_4. Wird

dieses auf dieselbe Weise behandelt, so enthält man Acetylen C_2H_2 und daraus wieder Benzol C_6H_6. Benzoldämpfe durch eine glühende Röhre geleitet geben Naphthalin $C_{10}H_8$, Pyren $C_{16}H_{10}$ u. s. w. Erhitzt man Naphthalin oder Pyren noch höher (bei Luftabschluß), so bildet sich Kohlenstoff. Man sieht hieraus, daß bei steigender Temperatur die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül der entstehenden Verbindungen stets zunimmt. Das Endprodukt dieser Operationen, der Kohlenstoff, wird daher wahrscheinlich eine noch beträchtlich größere Anzahl Atome in seinem Molekül enthalten, als Naphthalin oder Pyren.

Der Kohlenstoff kann sich direkt mit manchen Elementen verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt er sich nur mit Fluor. Moissan brachte Ruß in Fluorgas; der Kohlenstoff geriet ins Glühen und bei Gegenwart von überschüssigem Fluor entstand CFl_4, Kohlenstofftetrafluorid.

Wasserstoff verbindet sich direkt mit Kohlenstoff zu Acetylen C_2H_2, wenn man einen elektrischen Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen in Wasserstoffgas entzündet. Daneben entstehen kleine Mengen Methan CH_4 und Aethan C_2H_6. Unter ähnlichen Versuchsbedingungen vereinigt sich Kohlenstoff auch direkt mit Chlor zu C_2Cl_6 (Perchloräthan) und C_6Cl_6 (Hexachlorbenzol).

Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff bei hoher Temperatur zu Kohlenoxyd CO oder Kohlendioxyd CO_2, je nachdem Kohlenstoff oder Sauerstoff im Überschuß anwesend ist. Wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet, entsteht CS_2 Schwefelkohlenstoff.

Die Elemente der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi vereinigen sich nicht direkt mit Kohlenstoff. — Silicium und Kohlenstoff verbinden sich bei der Hitze des elektrischen Ofens zu CSi, Carborundum, welches so hart ist, daß es in Pulverform zum Schleifen von Glas und Edelsteinen dienen kann.

Moissan hat ferner gefunden, daß viele Metalle sich bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenstoff verbinden können (Karbide). Bekannt war dies schon früher vom Eisen und von einzelnen andern Metallen.

Merkwürdig ist das verschiedene Verhalten der Karbide gegen Wasser; Eisenkarbid wird davon nicht angegriffen; Calciumkarbid liefert Acetylen C_2H_2, Aluminiumkarbid dagegen Methan, andere Karbide Gemische von beiden, Urankarbid Methan neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

179. Das Atomgewicht des Kohlenstoffes ist mit großer Genauigkeit von Dumas und Stas bestimmt worden. Sorgfältig getrockneter Sauerstoff wurde durch eine Porzellanröhre geleitet, in der sich ein Platinschiffchen befand, welches Graphit oder Diamant ent-



hielt und vorher mit seinem Inhalt gewogen war. Die Röhre wurde zum Glühen erhitzt und das durch Verbrennung der genannten Substanzen gebildete Kohlendioxyd in Kalilauge aufgefangen. Durch Zurückwägen des Schiffchens mit Inhalt nach dem Versuche wird die Menge verbrannten Kohlenstoffes bestimmt; durch Wägung des Absorptionsapparates vor und nach dem Versuche die des gebildeten Kohlendioxydes. Das Mittel von verschiedenen, unter sich sehr gut übereinstimmenden Versuchsreihen war:

Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff in Kohlendioxyd bei Verbrennung von:

natürlichem Graphit	2·9994 : 8·0000
künstlichem „	2·9995 : 8·0000
Diamant	3·0002 : 8·0000

Das Verhältnis von C zu O im Kohlendioxyd liegt also sehr nahe bei 3 : 8. Da das spez. Gewicht des Kohlendioxyds zum Molekulargewicht 44 für dieses Gas führt, so müssen darin bei dem Verhältnis 3 : 8 auf 12·00 Gewichtsteile C 32 Gewichtsteile O vorhanden sein.

Die Formel ist daher C_xO_2. Da man jedoch keine Kohlenstoffverbindung kennt, deren Molekulargewicht weniger als 12 Gewichtsteile Kohlenstoff enthält, so ergibt sich die Formel CO_2 und es muß das Atomgewicht des Kohlenstoffes 12 sein für (O = 16).

Verbindungen mit Wasserstoff.

180. Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff eine sehr große Zahl von Verbindungen, welche in der organischen Chemie näher betrachtet werden; hier soll nur einiges wenige darüber mitgeteilt werden. Das Methan CH_4, auch Sumpfgas und Grubengas genannt, ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche nur 1 Atom Kohlenstoff enthält. Es kommt unter den Vulkangasen vor. Bei Baku in der Nachbarschaft der Petroleumquellen entströmt es der Erde. In Nord-Holland entweicht es an einigen Orten aus Brunnen in

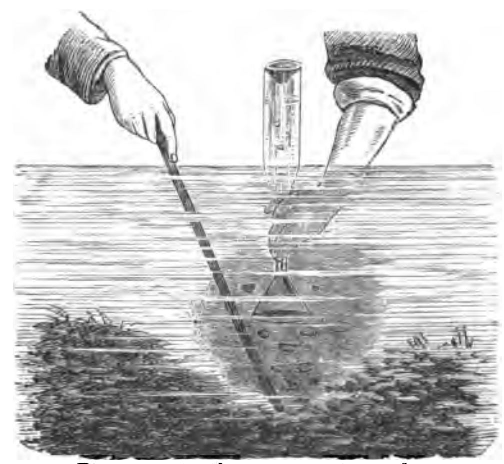


Fig. 48. Auffangen von Sumpfgas.

solchen Mengen, daß es zur Beleuchtung benutzt werden kann. Den Namen Sumpfgas verdankt es dem Umstande, daß es sich aus Morästen, wenn der mit verfaulenden Pflanzenresten bedeckte Grund aufgewühlt wird, entwickelt. Grubengas heißt es nach seinem Vorkommen in Kohlenflözen (**177**); bei deren Aufschließung entweicht es in die Gruben und Stollen; mit atmosphärischer Luft gemischt bildet es ein explosives Gemenge und verursacht beim Betreten der Räume mit offnem Licht heftige Explosionen („schlagende Wetter"). Methan entsteht bei der trocknen Destillation vieler organischen pflanzlichen Stoffe; daher kommt es auch in beträchtlicher Menge im Leuchtgas vor (30—40 $^0/_0$). Eine direkte Synthese desselben wurde bereits in **178** erwähnt; gewöhnlich stellt man es durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Natronkalk dar:

$$\underset{\text{Na-acetat}}{C_2H_3O_2Na} + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Berthelot hat es erhalten, indem er ein Gemisch von H_2S und CS_2 über glühendes Kupfer leitete:

$$2\,H_2S + CS_2 + 4\,Cu = 4\,CuS + CH_4.$$

Da CS_2 und H_2S beide aus ihren Elementen durch direkte Synthese zu erhalten sind, stellt diese Reaktion eine Synthese des Methans vor.

Physikalische Eigenschaften. Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, spez. Gewicht 7·98 (H = 1), entsprechend der Formel CH_4. Verflüssigt siedet es bei -155^0 unter gewöhnlichem Druck; es ist fest bei -185^0. In Wasser ist es wenig löslich (0·06 Vol. bei 6^0).

Chemische Eigenschaften. Das Methan brennt mit schwach leuchtender Flamme; es wird erst bei sehr hoher Temperatur zerlegt; durch die Funken eines kräftigen Induktors oder im elektrischen Lichtbogen wird es in seine Komponenten gespalten, wobei jedoch auch Acetylen C_2H_2 gebildet wird. Beim Vermischen mit Chlor wird der Wasserstoff schrittweise durch Chlor ersetzt; man erhält demnach CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4. Ein Gemisch von 1 Vol. CH_4 und 2 Vol. Cl_2 explodiert am Tageslicht unter Bildung von 4 HCl und Abscheidung von Kohlenstoff. Methan hat weder basische noch saure Eigenschaften.

Äthylen C_2H_4 wird durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Alkohol erhalten; es ist ein Gas, welches sich zu einer Flüssigkeit kondensieren läßt, die bei -103^0 kocht und bei -160^0 erstarrt. Es besitzt einen etwas süßlichen Geruch und brennt mit leuchtender Flamme. Beim Einleiten in Brom bildet



sich rasch $C_2H_4Br_2$. In Wasser und Weingeist ist es wenig löslich. Es ist ein Bestandteil des Leuchtgases.

Acetylen C_2H_2 ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, in 1 Volumen Wasser von 18° löslich und unter 83 Atmosphären Druck bei 18° flüssig. Seine Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar. Es wird technisch durch Zersetzung von Calciumkarbid CaC_2 mit Wasser dargestellt:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Calciumkarbid wird durch Erhitzen von Kohle mit ungelöschtem Kalk (CaO) im elektrischen Ofen dargestellt. Das Calcium, welches bei der Einwirkung von Kohlenstoff auf CaO entsteht, vereinigt sich bei der hohen Temperatur des Ofens mit dem Kohlenstoff zu CaC_2. Acetylen, welches unter Druck aus einer kleinen Öffnung strömend mit sehr hell leuchtender Flamme brennt, wird gegenwärtig, wo es aus Calciumkarbid ziemlich billig dargestellt werden kann, für Beleuchtungszwecke vielfach benutzt. Doch läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen, ob die mit seiner Handhabung verknüpften Gefahren von der Beleuchtungstechnik völlig überwindbar sind. Mit Luft gemischt explodiert es nämlich beim Entzünden sehr heftig; auch die Metallverbindungen sind explosiv. Es ist endotherm; durch explodierendes Knallquecksilber kann es zur Explosion gebracht werden.

Die Verbrennung des Acetylens ist ein andres Beispiel für die Regel von 137, daß die Reaktionen meistens einfacherer Natur sind als die chemischen Gleichungen anzeigen. Nach der Gleichung

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$

wäre diese Reaktion heptamolekular. Die Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß sie in verschiedenen Stufen erfolgt, deren erste bimolekular ist entsprechend der Formulierung:

$$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2.$$

CO und H_2 verbrennen dann weiter zu CO_2 und H_2O.

Vom kinetischen Standpunkt aus ist es leicht verständlich, daß polymolekulare Reaktionen selten sind. Denn die Wahrscheinlichkeit, daß eine größere Anzahl von Molekülen gleichzeitig so zusammentreffen, daß Reaktion erfolgt, ist in der Tat sehr klein. Eine Reaktion wird daher eher auf eine Weise erfolgen, welche nur die Beteiligung eines oder sehr weniger Moleküle erfordert.

Verbindungen mit den Halogenen.

181. Von diesen sei hier nur der Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 angeführt, welcher unter anderm durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Methan erhalten werden kann. Er ist eine beständige Verbindung, flüssig und von chloroformähnlichem Geruch; Siedepunkt 76°, spez. Gewicht 1·593 bei 20°.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird er durch Wasser nicht angegriffen; beim Erhitzen damit auf 250° (im geschlossenen Rohre) bilden sich jedoch Kohlendioxyd und Salzsäure.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Zwei Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes sind bekannt: Kohlenoxyd CO und Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid CO_2.

Kohlenoxyd CO

182. bildet sich stets, wenn Kohle bei ungenügendem Luft- oder Sauerstoffzutritt verbrennt. Eine Anzahl von Verbindungen des Kohlenstoffes geben ebenfalls, wenn sie bei schwacher Sauerstoffzufuhr verbrannt werden, Kohlenoxyd. Auch durch Einwirkung von Kohlenstoff auf Sauerstoffverbindungen kann man dieses Gas gewinnen; z. B. durch Erhitzen von Zinkoxyd ZnO mit Kohlenstoff; wenn Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet wird, entsteht ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Dasselbe ist bekannt unter dem Namen Wassergas; es wird namentlich in Amerika in sehr großem Maßstabe für Heizung und Beleuchtung verwendet; zu letzterem Zwecke wird es beladen mit Dämpfen von Kohlenwasserstoffen von hohem C-Gehalt, da es beim Brennen selbst nicht leuchtet. Durch das Gasglühlicht ist diese „Karburierung“ unnötig geworden. Da es zu 50 Vol.-Prozent aus Kohlenoxyd besteht, ist es sehr giftig (siehe unten).

Ferner entsteht Kohlenoxyd durch Reduktion von Kohlendioxyd durch glühende Kohle:

$$C + CO_2 = 2CO.$$

Die Reaktion ist durch die entgegengesetzte begrenzt entsprechend dem Gleichgewicht

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO.$$

Das Experiment zeigte, daß die Menge des Kohlenoxyds mit steigender Temperatur rasch steigt, das Gleichgewicht sich also nach rechts verschiebt; bei 1000° ist nur noch sehr wenig CO_2 vorhanden; bei 445° dagegen ist alles Kohlenoxyd in C und CO_2 umgesetzt. Daß dennoch CO unterhalb dieser Temperatur existenzfähig ist, muß hier, wie in ähnlichen Fällen, der großen Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Richtung $\leftarrow$ zugeschrieben werden, welche bei niedriger Temperatur sich einstellt. Durch einzelne feinverteilte Metalle, wie Nickel, wird diese Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, so daß sie schon bei 310° meßbar wurde.

Auch durch Reduktion von kohlensauren Salzen kann Kohlenoxyd bereitet werden. Erhitzt man Kreide ($CaCO_3$) oder Magnesit ($MgCO_3$) mit Zinkstaub, so entsteht reines Kohlenoxyd:

$$CaCO_3 + Zn = CaO + ZnO + CO.$$

Physikalische Eigenschaften. Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas; spez. Gewicht 0·967 (Luft = 1). Es ist schwer kondensierbar; seine kritische Temperatur liegt bei $-139·5^0$, der kritische Druck bei 35·5 Atmosphären; es siedet bei -190^0 und ist bei -211^0 fest. Es ist in Wasser nur wenig löslich.

183. *Chemische Eigenschaften.* Kohlenoxyd verbrennt mit charakteristischer blauer Flamme zu Kohlendioxyd.

Bemerkenswert ist, daß die Verbrennung von CO zu CO_2 nur bei dem feuchten Gas leicht erfolgt, dagegen mit sorgfältig getrocknetem Gas und ebenso behandeltem Sauerstoff äußerst schwer eintritt. Eine CO-Flamme geht z. B. aus, wenn sie in einen mit Sauerstoff gefüllten Kolben gebracht wird, dessen Wände mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet sind (**38**).

Kohlenoxyd kann sich ferner direkt mit Chlor zu $COCl_2$ Phosgengas vereinigen, ferner mit Schwefel bei höherer Temperatur zu COS Kohlenstoffoxysulfid; beide Verbindungen sind Gase. Es verbindet sich ferner direkt mit Nickel und Eisen zu den Verbindungen $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_5$ (**214** und **311**).

Infolge seiner Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, zeigt es namentlich bei hoher Temperatur starkes Reduktionsvermögen. So werden Metalloxyde wie Fe_2O_3, CuO u. a in der Hitze leicht dadurch in Metalle übergeführt. Einige Verbindungen werden durch CO bereits bei gewöhnlicher Temperatur reduziert; aus Palladiumchlorür wird in wäßriger Lösung Palladium abgeschieden; eine ammoniakalische Silberlösung (bereitet, indem in wäßrigem Ammoniak Ag_2O bis zur Sättigung gelöst wird) wird durch CO gebräunt infolge von Metallabscheidung. Beide Reaktionen dienen zum Nachweis des Kohlenoxyds.

Eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert das Gas infolge Bildung einer auch kristallisiert isolierbaren Verbindung $Cu_2Cl_2·CO + 2H_2O$, welche sich sehr leicht wieder zersetzt.

Kohlenoxyd ist sehr giftig; denn es verbindet sich mit dem Hämoglobin des Blutes zu Kohlenoxydhämoglobin und verhindert dasselbe dadurch, sich mit Sauerstoff zu Oxyhämoglobin zu vereinigen.

Die *Zusammensetzung* des Kohlenoxyds kann so bestimmt werden, daß man das Gas mit Sauerstoff gemischt explodieren läßt; es zeigt sich dann, daß 2 Vol. Kohlenoxyd sich mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Kohlendioxyd vereinigen. In Verbindung mit dem Resultat der Dampfdichte ergibt dies die Formel CO.

Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid CO_2.

184. Diese Verbindung kommt sowohl im freien wie im gebundenen Zustande in der Natur vor. Sie ist ein stets vorhandener Bestandteil der Atmosphäre (**108**); viele Mineralquellen enthalten freies CO_2; es entströmt an einigen Orten aus Rissen und Spalten dem Erdboden (z. B. in der Hundsgrotte bei Neapel und aus den alten Kratern der Eifel) und findet sich unter den Vulkangasen. Die meisten Gesteinsarten enthalten eine große Menge äußerst kleiner Hohlräume, welche zum Teil mit flüssigem Kohlendioxyd gefüllt sind. Gebunden kommt es in sehr großer Menge im kohlensauren Kalk und in kohlensaurer Magnesia vor (**176**).

Kohlendioxyd entsteht bei der Verbrennung von Kohlenstoff in überschüssigem Sauerstoff; ferner bei der direkten Zersetzung vieler kohlensaurer Salze (Karbonate) durch Erhitzen:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2; \qquad CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

saures kohlensaures Natron

Es entsteht auch, wenn man ein kohlensaures Salz durch eine Säure zersetzt:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

Unter der Einwirkung von Sauerstoff bei höherer Temperatur verbrennen alle Kohlenstoffverbindungen unter Bildung von CO_2. Auch durch Einwirkung von Kohlenstoff auf Sauerstoffverbindungen entsteht es, z. B. beim Erhitzen von Kohlenpulver mit überschüssigem Kupferoxyd; endlich auch durch Einwirkung von Kohlenstoff- auf Sauerstoffverbindungen. Auf letzterer Tatsache beruht die allgemeine Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer Stoffe; man erhitzt sie zu diesem Zwecke mit Kupferoxyd und fängt das gebildete CO_2 in einer gewogenen Menge Ätzkali auf.

Physikalische Eigenschaften. Kohlendioxyd ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von etwas stechendem Geruch und Geschmack. Es hat das spez. Gewicht 1·529 (Luft = 1). Da es demnach rund $1^1/_2$ mal so schwer ist wie die Luft, bleibt es an den Stellen, wo es dem Boden entströmt, wie in der Hundsgrotte bei Neapel, in den untersten Luftschichten, so daß darin z. B. ein Hund erstickt, während ein Mensch ungehindert atmen kann. CO_2 ist leicht kondensierbar; es wird bei 0^0 unter 35 Atmosphären Druck flüssig; seine kritische Temperatur ist $31 \cdot 35^0$; der kritische Druck beträgt 72·9 Atmosphären. Flüssiges Kohlendioxyd (gewöhnlich „flüssige Kohlensäure“ genannt) wird im großen dar-

gestellt und in Stahlflaschen in den Handel gebracht. Es bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar ist; läßt man sie schnell ausströmen, indem man die Flasche umgekehrt hält und dann das Ventil öffnet, so verdampft ein Teil, was eine derartige Abkühlung bewirkt, daß der Rest in Form weißer Flocken fest wird. Ein Gemisch von diesem festen CO_2 mit Äther, Alkohol oder Aceton wird häufig als Kältemischung verwendet; man kann damit eine Temperatur von -80^0 erzielen, im Vakuum sogar von -140^0. Wird flüssiges CO_2 in einem zugeschmolzenen Rohr abgekühlt, so erstarrt es zu einer eisartigen Masse, die bei -65^0 schmilzt.

Kohlendioxyd löst sich bei 15^0 in seinem eigenen Volumen Wasser auf (genauer 1·0020 Vol.); bei 0^0 1·7967 Vol.; in Alkohol löst es sich noch reichlicher.

Chemische Eigenschaften. Das Kohlendioxyd ist eine sehr beständige Verbindung; es wird erst bei hoher Temperatur (1300^0) oder wenn es eine Zeitlang dem Induktionsfunken ausgesetzt wird, in Sauerstoff und Kohlenoxyd zerlegt. Diese Zersetzung ist jedoch niemals vollständig, denn sobald eine bestimmte Menge dieser Gase gebildet ist, vereinigen sie sich unter Explosion wieder zu CO_2. In diesem Moment ist nämlich die Menge des noch vorhandenen Kohlendioxyds nicht mehr genügend, um das Gemenge von CO und O_2 derart zu verdünnen, daß keine Explosion eintreten könnte; die Explosionsgrenze war erreicht.

Kohlendioxyd läßt sich nicht weiter oxydieren, ist daher nicht brennbar und kann im allgemeinen die Verbrennung auch nicht unterhalten. Es gibt jedoch einige Stoffe, welche demselben in der Hitze Sauerstoff entziehen; wird CO_2 gemischt mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so bilden sich Kohlenoxyd und Wasser; beim Leiten über glühenden Kohlenstoff oder beim Erhitzen mit Phosphor entsteht Kohlenoxyd. Wird brennendes Magnesiumband in CO_2 eingetaucht, so entsteht Metalloxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff; dasselbe findet statt, wenn Kalium oder Natrium in trocknem CO_2 erhitzt werden.

Die wäßrige Lösung des Kohlendioxyds reagiert schwach sauer; man nimmt darin eine Verbindung H_2CO_3 an, von der man viele Salze kennt. Diese Säure, die Kohlensäure, hat jedoch im freien Zustande nicht isoliert werden können, da sowohl beim Kochen wie beim Gefrieren einer solchen Lösung gasförmiges CO_2 entweicht. Auch wenn man ihre Salze (Carbonate) mittels einer Säure zerlegt, erhält man keine H_2CO_3, denn diese zerfällt augenblicklich in H_2O und CO_2. Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure;

durch die meisten andern Säuren wird sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt. Gibt man Salzsäure zu einem Karbonat, so bringt man in die Flüssigkeit H-Ionen, welche sich mit den Ionen CO_3'' zu ungespaltenen Molekülen H_2CO_3 vereinigen. Diese zerfallen aber zu einem sehr großen Teil in H_2O und CO_2, welches letztere bei konstantem Druck nur zu einem bestimmten Betrage in der Flüssigkeit gelöst bleiben kann, so daß weitere Mengen gasförmig entweichen. Daher kann die Konzentration der Moleküle H_2CO_3 eine bestimmte und zwar niedrige Grenze nicht übersteigen. Da außerdem die Ionisation dieser Moleküle sehr gering ist, wird faktisch alles Karbonat durch die starke Säure zersetzt (**66**).

Die neutralen Karbonate der Alkalien sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle unlöslich; die sauren Karbonate sind jedoch in Wasser größtenteils löslich; kohlensaurer Kalk z. B. löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser auf. Die Lösung solcher saurer Karbonate gibt jedoch bereits beim Kochen CO_2 ab, wobei sich die neutralen Karbonate abscheiden. Auch in festem Zustande geben die sauren Karbonate beim Erwärmen sehr leicht Kohlensäure ab.

Für die Ermittelung der Zusammensetzung des Kohlendioxyds ist in Verbindung mit dem **179** Gesagten noch von Bedeutung, daß keine Volumänderung eintritt, wenn man Kohlenstoff in überschüssigem Sauerstoff verbrennt:

$$C + O_2 = CO_2.$$
$$\text{1 Vol.} \quad \text{1 Vol.}$$

Man kennt noch eine höhere Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffes, wenn schon nur in der Form eines Salzes, des Kaliumperkarbonats $K_2C_2O_6$. Die Synthese kann als analog der Bildung von Überschwefelsäure angesehen werden (**91**). Dasselbe entsteht nämlich durch Elektrolyse einer gesättigten Pottaschelösung bei -15°. Die Pottasche ist in $K^{\cdot}$ und KCO_3'-Ionen gespalten; die letzteren entladen sich an der Anode, wobei sie sich zu zweien vereinigen zu $K_2C_2O_6$. Das Salz scheidet sich als himmelblauer Niederschlag ab, welcher, im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet, ein lichtblaues Pulver bildet und ein Gemisch von K_2CO_3 und $K_2C_2O_6$ ist. Bereits durch gelindes Erwärmen wird das Perkarbonat zerlegt:

$$K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O.$$

Es wirkt somit als kräftiges Oxydationsmittel; PbS oxydiert es zu $PbSO_4$; es bleicht Indigo u. s. w.; MnO_2 und PbO_2 werden unter heftiger Reaktion in $MnCO_3$ und $PbCO_3$ umgewandelt, wobei es demnach reduzierend wirkt.

Einige andere Kohlenstoffverbindungen.

185. Der Schwefelkohlenstoff CS_2 wird durch direkte Synthese bereitet, indem man Schwefeldampf über glühende Kohle leitet. Er ist eine stark lichtbrechende, nahezu farblose Flüssigkeit, welche bei 46° kocht, und besitzt in reinem Zustande ätherischen Geruch.

Er ist unlöslich in Wasser und hat das spez. Gewicht 1·262 bei 20°. Der Schwefelkohlenstoff ist giftig und äußerst leicht entzündlich; deshalb muß man beim Arbeiten mit demselben sehr vorsichtig sein. Er ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette und Öle und wird daher in großem Maßstabe zum Extrahieren dieser Stoffe benutzt; auch findet er Anwendung zum Vulkanisieren von Kautschuk. Schwefelkohlenstoff ist endotherm; durch explodierendes Knallquecksilber kann man ihn zur Explosion bringen; trotzdem verhält er sich unter den meisten Bedingungen wie ein beständiger Körper.

CS_2 ist ein Anhydrosulfid (vgl. **164**). Durch Addition von Schwefelalkalien entstehen Sulfosalze, Trithiokarbonate:

$$BaS + CS_2 = \underset{\text{Ba-trithiokarbonat}}{BaCS_3}.$$

Das Baryumsalz ist gelb und in kaltem Wasser schwer löslich; die Trithiokohlensäure H_2CS_3 kann aus ihren Salzen durch verdünnte Säuren als leicht zersetzliches Öl erhalten werden. Das Kaliumsalz wird zur Vertilgung der Reblaus benutzt.

Cyangas $(CN)_2$ kann durch Erhitzen von Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ bereitet werden, oder indem man eine Lösung von Cyankalium mit einer Lösung von Kupfervitriol versetzt. Man kann annehmen, daß hierbei zunächst Kupfercyanid entsteht, welches jedoch sofort in Kupfercyanür und Cyan zerfällt:

$$4KCN + 2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + Cu_2(CN)_2 + (CN)_2.$$

Cyan zeigt stechenden Geruch; verflüssigt siedet es bei − 20·7°. Es ist gegen hohe Temperaturen beständig. In Wasser löst es sich; die Lösung setzt nach einiger Zeit braune amorphe Flocken ab. Es brennt mit purpurgesäumter Flamme:

$$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2;$$

die Reaktion ist indessen nicht trimolekular, sondern in ihrem ersten Stadium ein bimolekularer Prozeß:

$$C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2.$$

In chemischer Hinsicht bekundet Cyan Analogie mit den Halogenen. Kalium verbrennt in Cyangas wie in Chlor; dabei entsteht KCN. Wird Cyan in Kalilauge geleitet, so entstehen Cyankalium KCN und cyansaures Kalium KCNO, analog der Bildung von KCl und KClO beim Einleiten von Chlor in Kali (**56**). Cyansilber ist käsig, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak, wie Chlorsilber.

Die Blausäure HCN ist wichtig für die anorganische Chemie wegen der zahlreichen komplexen Salze, die sie bildet; viele von ihnen, namentlich die alkalihaltigen, sind in Wasser löslich und kristallisieren sehr schön. Salze der Blausäure entstehen allgemein,

wenn Kohlenstoff, Stickstoff und eine starke Base bei Glühhitze miteinander in Berührung sind, so wenn ein Gemenge von Kohlenstoff und Kaliumkarbonat in einem Stickstoffstrom geglüht wird. Beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Stoffen mit einem Alkali entstehen Cyanide. Beim Überleiten von NH_3 über glühende Kohle entsteht Cyanammonium. Wenn ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff der elektrischen Entladung durch Induktionsfunken ausgesetzt wird, bildet sich Blausäure. Gewöhnlich stellt man die Blausäure durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (**308**) mit verdünnter Schwefelsäure dar. Man erhält als Destillat eine wäßrige Lösung, welche beim Fraktionieren über Phosphorpentoxyd wasserfreie Blausäure liefert. Wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an den bitterer Mandeln erinnert; sie siedet bei 26°; ihr Schmelzpunkt ist — 14°. Die reine Blausäure ist beständig; in wäßriger Lösung zersetzt sie sich jedoch, indem sich unlösliche amorphe braune Stoffe abscheiden. Sie ist wie die meisten Cyanverbindungen ein sehr gefährliches Gift. Als Gegengift wird das Einatmen von chlorhaltiger Luft empfohlen; auch Wasserstoffsuperoxyd soll als Gegenmittel wirken.

Das elektrische Leitvermögen einer wäßrigen Blausäurelösung ist sehr gering; sie gehört daher zu den schwächsten Säuren.

Von ihren Salzen sind die der Alkalien, Erdalkalien und außerdem noch Quecksilbercyanid in Wasser löslich, die andern unlöslich.

Die Flamme.

186. Eine Flamme entsteht, wenn ein Gas brennt; feste Körper, wie Eisen, Kohlenstoff u. a., verbrennen ohne Flamme. Wird beim Verbrennen von Steinkohle, einer Kerze u. s. w. eine Flamme beobachtet, so verdankt dieselbe ihr Entstehen dem Umstande, daß bei der hohen Temperatur gasförmige Zersetzungsprodukte auftreten, welche verbrennen. Verbrennt Gas an der Luft, so nennt man es ein brennbares Gas und bezeichnet den Sauerstoff der Luft als das die Verbrennung unterhaltende Agens. Diese Ausdrücke des gewöhnlichen Sprachgebrauches bezeichnen nur relative Begriffe; man kann umgekehrt Sauerstoff anzünden und mit einer Flamme in einem Gase brennen lassen, welches man sonst brennbar nennt. Diese Erscheinung stellt gewissermaßen eine umgekehrte Flamme dar.

Man kann sie mittels des folgenden Apparates (Fig. 48) leicht erhalten: Ein Lampencylinder wird an der unteren Öffnung mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen. Durch die engere Bohrung des letzteren geht ein Röhrchen zum Zuführen des Gases, durch die weitere ein Rohr *b* für die

Luftzufuhr. Man nimmt zuerst den Cylinder ab, zündet das aus dem Rohr *a* strömende Gas an und läßt es mit kleiner Flamme brennen. Dann wird der Lampencylinder aufgesetzt; das Flämmchen brennt ruhig fort, da es durch das weitere Rohr genügende Luftzufuhr erhält. Jetzt verstärkt man langsam die Gaszufuhr; in einem bestimmten Moment sieht man das Flämmchen *a* erlöschen und dafür eine große fahle Flamme aus *b* brennen; es ist die Luft, welche in dem völlig mit Leuchtgas gefüllten Cylinder brennt. Dies ist die umgekehrte Flamme von Luft in Leuchtgas; zugleich hat sich oben das im Überschuß entweichende Leuchtgas entzündet, so daß der Apparat dann eine umgekehrte und eine gewöhnliche Flamme zugleich veranschaulicht. Daß an



Fig. 49. Umgekehrte Flamme.

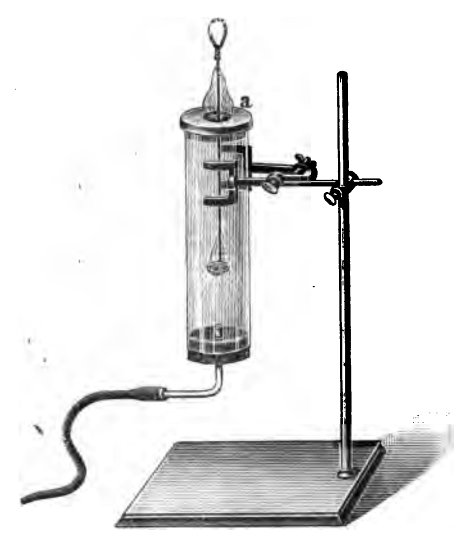


Fig. 50. Verbrennung von chlorsaurem Kali.

der Mündung von *b* wirklich Luft brennt, zeigt sich, wenn man mittels des Rohres *c* ein sehr kleines Gasflämmchen in die Flamme des weiten Rohres *b* bringt; es brennt darin fort.

Körper, welche Sauerstoff entwickeln, können brennen, wenn sie von einem brennbaren Gas umgeben sind. Für chlorsaures Kali kann man dies in folgender Weise vorführen: In einen Glascylinder (Fig. 49) wird unten Leuchtgas eingeleitet und oben, wo der Cylinder durch eine Blechplatte mit Öffnung verschlossen ist, angezündet. Man bringt nun in einem Metallschälchen ein wenig $KClO_3$ in die Flamme und erhitzt es bis zur lebhaften Sauerstoffentwicklung. Wenn man das Schälchen jetzt in den Cylinder eintaucht, so brennt der Sauerstoff mit blauvioletter Flamme, welche Farbe durch Verflüchtigung von etwas Kaliumsalz verursacht wird.

Wir sahen (27), daß eine Wasserstoffflamme in Chlor unter Bildung von HCl weiterbrennt; umgekehrt kann man auch Chlor in Wasserstoff brennen lassen. Hierzu füllt man einen oben geschlossenen Cylinder mit Wasserstoff und zündet denselben am unteren Rande an. Man bringt nun ein Rohr, aus dem Chlor strömt, mit dieser Flamme in Berührung und sodann in den Cylinder. Das Chlor brennt in dem Cylinder fort.

187. Eine Flamme kann leuchtend oder nicht leuchtend sein. Sie leuchtet, wenn feste Teilchen darin vorhanden sind. Eine gewöhnliche Gasflamme leuchtet dadurch, daß Kohlenteilchen, welche sich bei der Verbrennung abscheiden, zum Glühen kommen. Dieselben setzen sich als Ruß ab, wenn man einen kalten Gegenstand in die Flamme hält. Das Licht des Auerschen Gasglühlichts wird durch den feuerfesten Glühkörper (**291**) erzeugt.

Solche Flammen zeigen ein kontinuierliches Spektrum (**263**). Viele Gase, bei deren Verbrennung nur gasförmige Körper entstehen, leuchten gar nicht oder nur sehr schwach; so Wasserstoff, Kohlenoxyd u. a. Wenn Wasserstoff jedoch in Sauerstoff von 20 Atmosphären Druck brennt, so ist seine Flamme stark leuchtend. Andere glühende Gase, z. B. die Dämpfe einiger Metalle, können eine Flamme jedoch auch bei gewöhnlichem Druck leuchtend machen und zwar verleihen sie derselben eine bestimmte Farbe. Derartig gefärbte Flammen haben ein Linienspektrum (**263**).



Fig. 51. Bunsenbrenner.

Eine Gasflamme, deren Licht von den glühenden Kohlenteilchen herrührt, wird nichtleuchtend, wenn das Gas vor der Verbrennung mit Luft gemischt wird. Hierauf beruht der Bunsensche Brenner (Fig. 50), welcher im Laboratorium allgemein gebraucht wird und auch sonst in mannigfacher Abänderung der Form zu Koch- und Heizapparaten (Gasöfen) vielfach Verwendung findet.

Das Leuchtgas wird bei dem Bunsenbrenner durch ein auf einem Fuße befestigtes Rohr zugeführt, durch dessen enge Mündung bei *a* es ausströmt. Hier wird es mit Luft gemischt, welche durch die Seitenöffnungen *b* von dem aufsteigenden Gasstrom angesaugt wird. Dies Gemisch brennt dann, oben in *c* entzündet, mit farbloser Flamme.

Will man die Flamme eines solchen Brenners durch Verringerung der Gaszufuhr verkleinern, so müssen auch die Öffnungen *b* entsprechend verkleinert werden; unterläßt man dieses, so tritt das „Zurückschlagen“ der Flamme ein; d. h. das Gas brennt, da es in dem Rohre *c* bereits genug Luft findet, teilweise schon an der Öffnung *a*. Diese Verbrennung ist jedoch eine unvollständige; es tritt dabei eine gewisse Menge Acetylen auf, kenntlich an seinem eigentümlichen Geruch.

Bei dem Auerschen Gasglühlicht ist der Glühstrumpf auf einen Bunsenbrenner aufgesetzt und wird durch dessen Hitze zum Glühen gebracht.

Man war anfangs der Meinung, daß die Entfärbung der Flamme nur dem Sauerstoff der Luft zuzuschreiben sei, indem derselbe die vollständige Ver-

brennung der Kohlenteilchen bewirke. Doch spielt hierbei, wie sich später herausgestellt hat, auch die Verdünnung des verbrennenden Gases durch den Stickstoff eine Rolle; vermischt man Leuchtgas mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Stickstoff, so brennt es ebenfalls mit farbloser Flamme.

Durch ein Kupferdrahtnetz kann man ein verbrennendes Gasgemisch so stark abkühlen, daß die Verbrennung sich nicht durch dasselbe hindurch fortzusetzen vermag, mit andern Worten, die Flamme schlägt nicht durch das Drahtnetz hindurch. Läßt man aus einem Bunsenbrenner Gas austreten und hält dann quer in diesen Gasstrom in einiger Entfernung von der Mündung ein Drahtnetz, so läßt sich das Gas über dem Drahtnetz anzünden, ohne daß die Flamme zum Brenner zurückspringt (siehe Fig. 52).

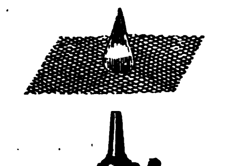


Fig. 52. Wirkung eines Drahtnetzes auf die Flamme.

Hierauf beruht die von Davy erfundene Sicherheitslampe der Bergleute. Wie Fig. 53 zeigt, besteht dieselbe aus einer Öllampe, deren Flamme von Metallgaze umgeben ist. Ein brennbares Gasgemisch kann sich wohl innerhalb der Laterne entzünden, die Verbrennung pflanzt sich jedoch nicht nach außen fort.



Längsschnitt.

Fig. 53. Davys Sicherheitslampe.

188. Die Temperatur der Flamme ist viel niedriger, als man vermuten möchte. Durch die Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff z. B. werden von je 18 g des Gemisches 57·2 kg-Kalorien gebildet. Da nun die spez. Wärme des Wasserdampfes 0·48 ist, sollte diese Wärmemenge die 18 g Wasserdampf auf eine Temperatur von $\frac{57 \cdot 2}{0 \cdot 018 \cdot 0 \cdot 48} = 6600^{0}$ bringen. In Wirklichkeit steigt die Temperatur der Flamme nicht viel über 2000°. Diese Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung wird dadurch verursacht, daß infolge der Dissoziation in jedem Punkte der Flamme nur eine teilweise Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zustande kommt. Man würde in der Tat an einem Punkte die Temperatur von 6600° erhalten, wenn die Gase sich an diesem Punkte völlig und augenblicklich verbänden; aber dies ist nicht möglich, denn oberhalb 1300° ist das Zustandekommen der Verbindung begrenzt durch den entgegengesetzten Prozeß, die Dissoziation des Wasserdampfes. Demnach muß folgendes eintreten: Sauerstoff und Wasserstoff an der Ausströmungsöffnung zusammengebracht verbinden sich und be-

wirken eine bestimmte Temperaturerhöhung; in dem Maße, wie sich das im Gleichgewicht befindliche System Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf bei seiner Weiterbewegung abkühlt, verbindet sich eine neue Menge der Gase. Ihre Vereinigung kann also nicht an einem Punkte erfolgen, sondern erst allmählich über die ganze Ausdehnung der Flamme hin, und an jedem Punkte kann die Temperatur eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, welche durch den Dissoziationsgrad des Verbrennungsproduktes bestimmt wird.

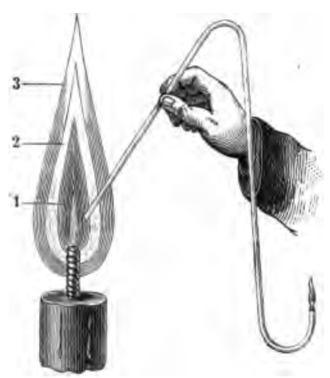


Fig. 54. Zonen einer leuchtenden Flamme.

189. Zonen einer leuchtenden Flamme. Betrachten wir als Beispiel eine Kerzenflamme. Im Kern der Flamme (Zone 1 der schematischen Zeichnung Fig. 54) findet keine Verbrennung statt. Das Stearin der Kerze wird hier durch die Hitze der übrigen Flammenteile in flüchtige brennbare Produkte verwandelt. Bei einer großen Kerze kann man dies auf die in der Figur angegebenen Weise zeigen; das enge Rohr führt brennbare Gase weg; sie können an dessen Mündung angezündet werden. Daß eine Flamme hohl ist, läßt sich in verschiedener Weise dartun; bei einem Bunsenbrenner z. B. dadurch, daß sich der Kopf eines Streichholzes in das Innere bringen läßt, ohne Feuer zu fangen, oder dadurch, daß man einen sehr dünnen Platindraht quer in die Flamme hält; der Draht gerät nur an den Rändern der Flamme ins Glühen. Der dunkle Kern der Flamme ist umgeben von einem leuchtenden Mantel (2). Hier wird der verflüchtigte Kohlenwasserstoff zersetzt unter Abscheidung von Kohlenstoff, weil hier die Luftzufuhr für vollständige Verbrennung noch nicht ausreicht. Diese Kohlenstoffpartikelchen geraten ins Glühen und bewirken das Leuchten der Flamme. Endlich ist noch der äußere, sehr wenig Licht ausstrahlende, blaue Mantel (3) zu unterscheiden, in welchem durch direkte Berührung mit der Luft die Verbrennung der glühenden Kohlenstoffteilchen erfolgt.

Die Menge festen Kohlenstoffes, welche in einer Flamme zum Glühen gelangt und dadurch Licht ausstrahlt, ist sehr gering, wie die folgende Rechnung lehrt. Die Stoffe, welche sich in brennendem Leuchtgase unter Kohlenstoffabscheidung zersetzen, sind vornehmlich Benzol und Äthylen. Von ersterem enthält das Leuchtgas ca. 1, von letzterem ca. 4 Volumprozente. Nimmt man an, es werde das Benzol völlig und das Äthylen zur Hälfte zerlegt, so ist die gesamte Kohlenstoffmenge, welche von 1 Liter brennenden Leuchtgases abgeschieden wird, ca. 54 mg. Das Volumen des leuchtenden Teiles einer Gas-

flamme mit 150 Liter Gasverbrauch per Stunde, beträgt ungefähr 2 ccm (reduziert auf 0°), so daß darin nur $\frac{2 \times 54}{1000} = 0 \cdot 1$ mg festen glühenden Kohlenstoffes vorhanden sind.

Silicium.

190. Dieses Element bildet, gebunden an Sauerstoff, einen der Hauptbestandteile der Erdrinde (8). Im freien Zustande kommt es dagegen nicht in der Natur vor, sondern fast ausschließlich als Kieselsäureanhydrid SiO_2 oder in den kieselsauren Salzen (Silikaten). Sand, Quarz, Bergkristall, Amethyst u. a. sind verschiedene Formen des natürlichen Siliciumdioxyds; die Anzahl der Silikate ist sehr groß.

Silicium erhält man durch Erhitzen von Kieselfluornatrium Na_2SiFl_6 mit Natrium:

$$Na_2SiFl_6 + 4Na = 6NaFl + Si.$$

Das Fluornatrium läßt sich durch Wasser entfernen. Eine andere Methode ist, daß man 40 Gewichtsteile feinen weißen Sand, der gut getrocknet sein muß, mit 40 Gewichtsteilen Magnesium in einem weiten Reagensrohre erhitzt. Wenn die Reaktion an einer Stelle angefangen hat, schreitet sie von selbst durch die ganze Masse fort.

Allotrope Zustände. Das so gewonnene Silicium bildet ein braunes amorphes Pulver; es läßt sich unter einer Schicht geschmolzenen Kochsalzes schmelzen und kristallisiert beim Erkalten. In dieser Form wird es auch erhalten, wenn man ein Gemisch von Kieselfluornatrium mit Natrium und Zink stark erhitzt. Das entstehende Silicium wird von dem geschmolzenen Zink gelöst und scheidet sich beim Erkalten in Kristallen ab, welche nach dem Wegnehmen des Metalles mit Salzsäure zurückbleiben. Diese Kristalle sind regulär, schwarz, stark glänzend und besitzen das spez. Gewicht 2·49. Sie sind sehr hart und werden von den chemischen Agentien, welche das amorphe Silicium angreifen, nicht oder viel schwieriger angegriffen. Erhitzt man Silicium im elektrischen Ofen, so verdampft es und kondensiert sich in kleinen Kügelchen.

Chemische Eigenschaften. Das amorphe Silicium verbrennt, an der Luft erhitzt, unter Feuererscheinung zu SiO_2. Mit Fluor vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufglühen, mit den andern Halogenen nur bei Rotglühhitze. Bei hoher Temperatur verbindet es sich auch mit dem Stickstoff und einigen Metallen;

solche Silicide sind zumeist von MOISSAN in seinem elektrischen Schmelzofen dargestellt worden.

Von Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure wird es nicht angegriffen; in Flußsäure löst es sich jedoch unter Wasserstoffentwicklung. Chlorwasserstoffgas erzeugt bei hoher Temperatur $SiCl_4$ und $SiHCl_3$ Silicochloroform. In heißer Kali- oder Natronlauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Silikat:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2.$$

Siliciumwasserstoff SiH_4

191. wird durch Eintragen von frisch dargestelltem Siliciummagnesium in Salzsäure erhalten. Letzteres wird bereitet, indem man Sand mit einem Überschuß von Magnesiumpulver erhitzt, besser jedoch so, daß man 40 Gewichtsteile des wasserfreien $MgCl_2$ mit einem Gemisch von 35 Gewichtsteilen Na_2SiFl_6, 10 Gewichtsteilen NaCl und 20 Gewichtsteilen Na zusammenschmilzt. Der Siliciumwasserstoff ist dann jedoch mit Wasserstoff vermischt. Rein wird er aus einem organischen Derivat des Siliciums, dem Triäthylsilicoformiat, erhalten:

$$4SiH(OC_2H_5)_3 = 3Si(OC_2H_5)_4 + SiH_4.$$

Siliciumwasserstoff ist ein Gas, welches unter 100 Atmosphären Druck bei -1^0 flüssig wird. Er besitzt einen unangenehmen Geruch. An der Luft entzündet er sich; jede Blase, die aus dem Apparat entweicht, bildet dabei einen ringförmigen Rauch von SiO_2 aq. Wenn der Siliciumwasserstoff jedoch völlig rein ist, entzündet er sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, wohl aber bei vermindertem Druck. Die Entzündung des unreinen Gases ist der Beimischung von geringen Mengen einer Verbindung Si_2H_6, Silico-aethan, zuzuschreiben. Man hat hier also ähnliche Erscheinungen wie bei PH_3 (**137**). Durch Erhitzen wird SiH_4 leicht in Si und $2H_2$ zerlegt; er verbrennt auch in einer Chloratmosphäre. Durch Alkalilösung wird er zersetzt nach der Gleichung:

$$SiH_4 + 2KOH + H_2O = 4H_2 + K_2SiO_3.$$

Halogenverbindungen des Siliciums.

192. Chlorsilicium $SiCl_4$ wird bereitet, indem man feinen Quarzsand mit Kohle gemischt im Chlorstrom erhitzt. Bequemer ist die Darstellung durch Erhitzen von Silicium im Chlorstrom auf 300—310°. $SiCl_4$ ist eine Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1·52408 bei 0° und dem Siedepunkt 59·57°. Von Wasser wird es momentan unter Bildung von HCl und $SiO_2 \cdot aq$ zerlegt.



Bei der Darstellung von $SiCl_4$ aus Si (erhalten aus Sand und Mg-Pulver) entsteht als Nebenprodukt Si_2Cl_6 Siliciumtrichlorid, welches ebenfalls durch Wasser leicht zersetzt wird und dabei eine Verbindung $(SiO_2H)_x$ Silico-oxalsäure liefert, eine feste, in Wasser unlösliche Substanz.

Silicochloroform $SiCl_3H$, erhalten durch Erhitzen von Si im Chlorwasserstoffstrom (190), ist eine farblose, stark riechende Verbindung, welche an der Luft raucht, bei 34° kocht und durch Wasser zersetzt wird.

193. Siliciumfluorid $SiFl_4$ erhält man durch Erwärmen eines Gemisches von Sand und Fluorcalcium mit konzentrierter Schwefelsäure:

$$2CaFl_2 + SiO_2 + 2H_2SO_4 = SiFl_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas von sehr stechendem und erstickendem Geruch, das sich unter 9 Atmosphären Druck oder beim Abkühlen auf -160^0 verdichtet. Vollkommen trocknes Glas wird davon nicht angegriffen.

$SiFl_4$ entsteht auch bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Silikate. Hierauf beruht das Ätzen des Glases (53).

Durch längeres Eindampfen von Silikaten mit wäßriger Flußsäure läßt sich die gesamte Kieselsäure in Form von $SiFl_4$ verflüchtigen. Die Basen, welche an die Kieselsäure gebunden waren, bleiben dabei als Fluoride zurück. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure werden sie in Sulfate verwandelt und sind dann in eine für die Analyse geeignete Form übergeführt. Man hat hierin ein sehr brauchbares Mittel, um die in den Silikaten anwesenden Metalle zu bestimmen.

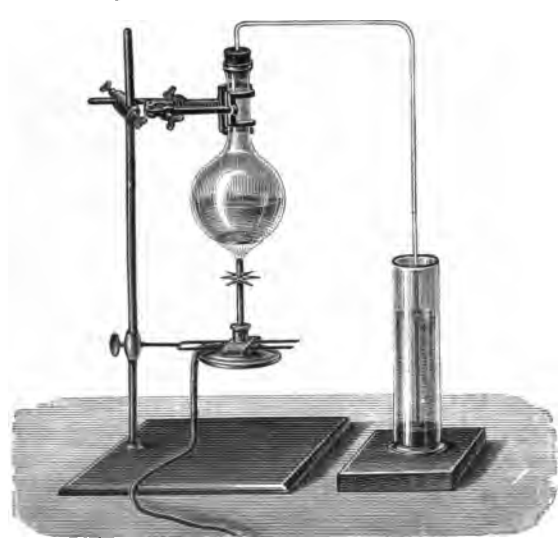


Fig. 55. Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

Von Wasser wird Fluorsilicium in folgender Weise zersetzt:

$$3SiFl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiFl_6.$$

Die Verbindung H_2SiFl_6 heißt Kieselfluorwasserstoffsäure; dieselbe ist nur in wäßriger Lösung bekannt. Dampft man die letztere ein, so entweicht $SiFl_4$ und HFl bleibt in der Lösung.

Die Zersetzung von $SiFl_4$ wird gewöhnlich durch den folgenden Versuch gezeigt; in dem Kolben von Fig. 55 wird in der beschriebenen Weise $SiFl_4$ entwickelt. Dieses wird durch ein zweimal rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr

in einen Cylinder geleitet, in welchem sich unten ein wenig Quecksilber (unter welchem das Rohr ausmündet) und auf diesem Wasser befindet. Jede Gasblase, welche aus dem Quecksilber in das Wasser tritt, erzeugt darin eine Wolke von $SiO_2 \cdot aq$. Wenn das Glasrohr direkt in Wasser eintauchte, so würde es bald durch die Kieselsäure verstopft sein.

Die Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure reagiert sauer; sie löst Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf und verhält sich demnach völlig wie eine Säure. Ein Hydrat $H_2SiFl_6 + 2aq$ ist im festen Zustande bekannt. Es schmilzt bei 19°; man erhält es durch Einleiten von $SiFl_4$ in die konzentrierte wäßrige Lösung von Fluorwasserstoffsäure. Die meisten Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure sind in Wasser löslich; das Kaliumsalz ist schwer, das Baryumsalz nicht löslich.

Wenn H_2SiFl_6 mit Kieselsäure zusammengebracht wird, entstehen umgekehrt $SiFl_4$ und H_2O; hieraus ergibt sich, daß die Zersetzung des $SiFl_4$ durch eine bestimmte Menge Wasser eine Grenze haben muß.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird zum Härten von Gipsgegenständen (dies beruht wahrscheinlich auf der Bildung von $CaFl_2$) sowie in der analytischen Chemie verwendet.

Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

194. Man kennt nur eine solche Verbindung, das Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid.

Siliciumdioxyd SiO_2

kommt in erstaunlichen Mengen und in einer großen Anzahl von Varietäten in der festen Erdrinde vor: kristallisirt als Bergkristall, Quarz (wenn bräunlich gefärbt, Rauchquarz genannt), Amethyst (die schöneren Sorten desselben dienen als Schmucksteine), Tridymit, Onyx, Katzenauge; Sand ist zum größten Teil SiO_2; auch der Sandstein gehört hierher, ferner der durch Eisenoxyd rotgefärbte Jaspis mit muscheligem Bruch. Die amorphen Varietäten sind wasserhaltig oder wasserfrei; zu den ersteren gehört der Opal, zu den letzteren der Achat.

Künstlich kann man SiO_2 durch Erhitzen von Kieselsäure als amorphes weißes Pulver erhalten.

Physikalische Eigenschaften. Im kristallisierten Zustande ist SiO_2 sehr hart, unlöslich in Wasser und hat das spez. Gewicht 2·6. Es ist sehr schwer schmelzbar; in der Knallgasflamme wird es weich und läßt sich dann zu äußerst feinen Fäden ausziehen, welche ein sehr großes Tragvermögen haben und sehr regelmäßig tordieren, weshalb sie zum Aufhängen von Magneten u. s. w. in physikalischen



Instrumenten häufig verwendet werden. Im elektrischen Ofen kann es zum lebhaften Sieden gebracht werden; die Dämpfe kondensieren sich als wollige Flocken.

Chemische Eigenschaften. Besonders im kristallisierten Zustande wird SiO_2 von Säuren außer HFl (**193**) sehr wenig angegriffen. Von schmelzenden Alkalien wird es unter Bildung von Alkalisilikaten gelöst. Im elektrischen Ofen ist es durch Kohle reduzierbar, wobei zugleich Carborundum (**178**) entsteht. Auch durch Erhitzen mit Magnesium läßt es sich reduzieren (**190**).

Kieselsäure.

195. Wenn man eine Lösung von Kalium- oder Natriumsilikat (*Wasserglas*) mit Salzsäure versetzt, scheidet sich eine sehr voluminöse, gelatinöse Masse ab; dieselbe besteht aus wasserhaltiger Kieselsäure, entsprechend der allgemeinen Formel SiO_2 aq. Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet stellt sie ein amorphes, feines, weißes Pulver dar von der ungefähren Zusammensetzung H_2SiO_3. Die frisch gefällte Kieselsäure ist in Wasser wenig, etwas mehr in verdünnter Salzsäure löslich. Gibt man daher umgekehrt zu überschüssiger Salzsäure Wasserglas, so bleibt die Kieselsäure gelöst und kann von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium nach folgendem Verfahren befreit werden:



Fig. 56. Dialysator.

Die Lösung wird in einen niedrigen Cylinder oder einen unten abgesprengten Kolben gebracht (Fig. 56), welcher unten durch ein Stück Pergamentpapier oder tierische Blase verschlossen ist. Dieser Kolben hängt in einem weiteren Gefäß, in welchem das Wasser mittels eines Hebers fortgesetzt erneuert werden kann. Das Kochsalz geht durch das Pergamentpapier hindurch, die Kieselsäure nicht. Dieser Vorgang heißt Dialyse und der Apparat Dialysator. Graham hat gefunden, daß kristallisierende gelöste Stoffe (kristalloide) solche Membranen zu passieren vermögen, andere Stoffe, die er kolloide nannte, dagegen nicht. Zu den letzteren gehören

Leim, Gummiarten, Gelatine, Eiweiß, kurz viele amorphe Stoffe, die im Pflanzen- und Tierreich vorkommen. Die Reinigung mittels Dialyse ist außer bei der Kieselsäure auch bei einigen andern anorganischen Stoffen möglich.

Aus einer so bereiteten reinen Lösung — man nennt sie kolloidale Lösung — wird die Kieselsäure in gelatinöser Form niedergeschlagen (koaguliert), wenn man ein wenig Natriumcarbonat oder andere Salze darin auflöst. Dies ist charakteristisch für solche Lösungen. Die aus der kolloidalen Lösung abgeschiedene Säure trocknet an der Luft langsam zu einem amorphen weißen Pulver ein, welches noch eine beträchtliche Menge Wasser enthält; letzteres wird im Exsikaktor über Schwefelsäure langsam abgegeben.

Kolloidale Lösungen zeigen auch noch andere Eigentümlichkeiten. Beim Eindampfen kristallisieren sie nicht, sondern liefern amorphe, leimartige Massen, welche in Wasser nicht mehr vollständig löslich sind. Wenn der Siede- oder Gefrierpunkt einer kolloidalen Lösung bestimmt wird, so findet man ihn fast identisch mit dem des Lösungsmittels. Daraus schließen wir, daß eine solche Lösung keine wirkliche „Lösung" ist, sondern nur eine Suspension von äußerst feinen Teilchen. Diese Auffassung wird durch andere Erscheinungen bestätigt. Wenn eine Flüssigkeit, welche zweifellos solche Teilchen enthält, z. B. in Wasser suspendierter Lehm, oder Wasser, welches mit ein paar Tropfen Milch versetzt ist, von einem Bündel Lichtstrahlen durchsetzt wird, so leuchtet der Teil der Flüssigkeit, durch welchen die Lichtstrahlen hindurchgehen und das diffuse Licht selbst erweist sich als polarisiert. Eine Flüssigkeit von speziell diesen Eigenschaften erhält man, wenn Schwefelwasserstoff in eine Lösung von arseniger Säure eingeleitet wird. Daß diese gelbe Flüssigkeit in der Tat eine kolloidale Lösung von Arsensulfid ist, ergibt sich unter anderm daraus, daß dieses Sulfid auf Zusatz von Salzsäure oder einer Salzlösung ausfällt.

Solche amorphe, gelatinöse Niederschläge, wie sie die Kieselsäure bildet, sind auch bei andern Verbindungen bekannt. Sie heißen Hydrogele und haben besondere Eigenschaften. Frisch gefällt und auf einer porösen Platte getrocknet besitzen sie noch einen beträchtlichen Wassergehalt. Bringt man sie alsdann in den Exsikkator, so geben sie ihr Wasser mit konstanter Geschwindigkeit ab (d. h. in jeder Zeiteinheit gleich viel) und die Dampfspannung während dieses Vorganges weicht von der des Wassers nicht merklich ab.

Bei einem bestimmten Wassergehalt beginnt jedoch die Dampfspannung und mit ihr auch die Geschwindigkeit des Wasserverlustes abzunehmen und zwar regelmäßig, ohne Sprünge, sodaß eine Kurve, welche die Zusammensetzung des Hydrogels zur Abscisse und seine Dampfspannung zur Ordinate hat, keine Knicke zeigt.

Wenn ein solches Hydrogel sein Wasser verloren hat, so hat es dabei auch eine Veränderung seines molekularen Baues erlitten; denn es kann zwar wieder Wasser aufnehmen, wenn es in feuchte Luft gebracht wird, aber die Dampfspannungen, welche der gleichen Zusammensetzung bei der Entwässerung entsprechen, sind jetzt größer, mit andern Worten das Wasser ist weniger fest darin gebunden.

Eine weitere Eigentümlichkeit der Hydrogele ist, daß sie aus Lösungen von Alkalien und von Salzen dieselben derartig absorbieren, daß die Konzentration dieser Stoffe in dem Hydrogel größer wird, als die Konzentration der Lösung. Dies Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird.

Da $SiCl_4$ durch Wasser in Kieselsäure verwandelt wird, kann man analog wie bei dem Übergang von PCl_5 in Phosphorsäure (**145**) die Verbindung $Si(OH)_4$ als die Grundform ansehen, von der sich die übrigen Kieselsäuren ableiten. Dieselben werden allgemein durch die Formel $m\,Si(OH)_4 - n\,H_2O$ repräsentiert.

Diese Polykieselsäuren sind zwar nicht isoliert worden, wohl aber kennt man von ihnen viele Salze und Doppelsalze, welche in der Natur als Mineralien vorkommen. Merkwürdig ist, daß, während die große Fähigkeit des Kohlenstoffatomes, sich mit andern Kohlenstoffatomen zu verbinden, die Grundlage für die organische Welt darstellt, das ebenfalls vierwertige und dem Kohlenstoff verwandte Silicium mit seinem Vermögen zusammengesetzte Silikate zu bilden, die Basis eines sehr umfangreichen Teiles der anorganischen Welt bildet.

Die kieselsauren Salze von Kalium und Natrium sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle unlöslich, ebenso die meisten Doppelsilikate der Alkalien.

In der Ackererde kommen wasserhaltige Silikate (Zeolithe) vor, deren Basen gewöhnlich Kalk und Tonerde sind. In Berührung mit Alkalisalzen erleiden diese eine doppelte Umsetzung, derart, daß z. B. ein unlösliches Tonerde-Kali-Silikat gebildet wird, während zugleich Chlorcalcium entsteht, das mit dem Grundwasser weggeht. Man nennt diese Erscheinung das Absorptionsvermögen der Ackererde; es spielt bei der Wertbestimmung des Bodens eine große Rolle. Durch dasselbe wird das Kali, welches in Form von Kalisalzen dem Boden zugeführt wird, festgehalten, während sonst dieser für die Pflanzen unentbehrliche Nährstoff infolge seiner Löslichkeit rasch vom Regen weggeschwemmt wird.

Ebenso werden lösliche Phosphate von der Ackererde „absorbiert"; größtenteils ist dies ihrem Kalkgehalt zuzuschreiben, durch welchen unlösliches Tri- oder Di-calciumphosphat entsteht; zu einem kleinen Teil kann diese Absorption auch durch basische Kalksilikate verursacht werden.

Siliciumverbindungen anderer Elemente.

196. Schwefelsilicium SiS_2 entsteht, wenn über ein Gemisch von Kohle und SiO_2 bei Glühhitze Dampf von Schwefelkohlenstoff geleitet wird. Es bildet lange seidenglänzende Nadeln, welche durch Wasser in $SiO_2 \cdot aq$ und in H_2S zerlegt werden.



Siliciumnitrür Si_2N_3, eine weiße amorphe Substanz, entsteht, wenn Silicium in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt wird. (Über Metallsilicide siehe **190**.)

Germanium.

197. Dieses Element kommt nur äußerst selten vor. Es ist von Winkler in einem silberhaltigen Mineral, dem Argyrodit $GeS_2 \cdot 3\,Ag_2S$, welcher bei Freiberg in Sachsen gefunden wird, entdeckt worden. Das Germanium wird aus dem Mineral gewonnen, indem man dieses mit Wasserstoff oder Kohlenstoff erhitzt. Es bildet grauweiße, metallglänzende Oktaëder, deren spez. Gewicht 5·469 bei 20° ist; es schmilzt bei 900°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft sehr beständig; bei Glühhitze verbrennt es unter Bildung weißer Dämpfe zu Germaniumoxyd GeO_2. In Salzsäure löst sich das Germanium ebensowenig wie Silicium, durch Salpetersäure wird es dagegen wie das Zinn in das Hydrat eines Dioxyds verwandelt. Von schmelzenden Alkalien wird es gelöst. Es färbt die Flamme eines Bunsenbrenners nicht; dagegen gibt es ein Funkenspektrum (**263**). Man kennt von diesem Element zwei Reihen von Verbindungen, welche sich von den Oxydationsstufen GeO und GeO_2 ableiten; die Oxydulverbindungen gehen durch Oxydation sehr leicht in die Oxydform (Germaniumsäure) über. Wasserstoffverbindungen des Germaniums sind nicht bekannt.

Von den Chlorverbindungen ist $GeCl_2$ wenig bekannt; $GeCl_4$ Germaniumchlorid kann direkt aus den Elementen bereitet werden; feingepulvertes Germanium entzündet sich in Chlorgas. Es ist eine leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 87° kocht. Durch Wasser wird es unter Bildung von $Ge(OH)_4$ zersetzt.

Germaniumtetrafluorid $GeFl_4$, ein Gas, verhält sich dem Wasser gegenüber völlig wie $SiFl_4$; es entsteht nämlich H_2GeFl_6, Germaniumfluorwasserstoffsäure, deren Kaliumsalz ebenfalls schwer löslich ist.

Sauerstoffverbindungen des Germaniums.

Germaniumoxydul GeO entsteht durch Erhitzen des zugehörigen Hydroxyds als schwarzgraues Pulver. $Ge(OH)_2$ bildet sich, wenn zur Lösung des Dichlorids Kali hinzugefügt wird.

Germaniumdioxyd GeO_2 entsteht ebenfalls durch Erhitzen des entsprechenden Hydroxyds, oder durch Rösten des Elementes oder seines Sulfids, oder durch deren Behandlung mit Salpetersäure. Es ist ein feuerbeständiges weißes Pulver vom spez. Gewicht 4·703 bei 18°. In Wasser ist es wenig löslich (1 Gewichtsteil in 95 Gewichtsteilen Wasser bei 100°) und verleiht demselben saure Reaktion. Das Hydroxyd hat ausschließlich sauren Charakter, da es nur mit Basen Salze bildet. Es löst sich auch in kohlensauren Salzen zumal beim Schmelzen auf; in Säuren ist es unlöslich.

Schwefelverbindungen des Germaniums.

Germaniumsulfür GeS entsteht durch Erhitzen des Sulfids im Wasserstoffstrome und kann daher direkt aus Argyrodit erhalten werden. Es sublimiert in dünnen Tafeln, welche im auffallenden Lichte grauschwarz und metallglänzend, im durchscheinenden Lichte gelbrot sind.

Germaniumdisulfid GeS_2 fällt als weißer Niederschlag, wenn Schwefelwasserstoff in die stark salzsaure Lösung von GeO_2 eingeleitet wird; in feuchter Luft zersetzt es sich unter Entwicklung von H_2S. In Alkalien und Schwefelalkalien löst es sich unter Bildung von Sulfosalzen.

Über Germanium vergl. ferner 218.

— —

Zinn.

198. Zinn ist ein sehr selten gediegen vorkommendes Metall, welches schon im Altertum vielfach verwandt wurde. In Europa gibt es hauptsächlich in Cornwall Zinngruben; schon die Phöniker holten Zinn von dort. Die wichtigsten Fundstätten sind auf der Inselgruppe im Malaiischen Archipel, welche östlich von Sumatra liegt (Banka, Biliton, Singkep u. a.), in China und in Australien, wo es in der Form von Zinnstein (Cassiterit) SnO_2 vorkommt. Zinnstein bildet quadratische Kristalle, welche durch einen geringen Eisengehalt meist braun oder schwarz gefärbt sind. Für die Gewinnung des Metalls wird das Erz zunächst geröstet und dadurch von darin vorkommendem Schwefel und Arsen befreit. Sodann wird es mit Kohle reduziert. Das so gewonnene Rohzinn schmilzt man zum Zwecke der Reinigung aufs neue bei niedriger Temperatur und gießt es von der höher schmelzenden Legierung des Zinnes mit Eisen und Arsen ab. Es wird dann nochmals geschmolzen und mit einer Holzstange umgerührt, wodurch noch vorhandenes Oxyd reduziert wird. Das Banka-Zinn ist nahezu chemisch rein.

Physikalische Eigenschaften. Zinn ist silberweiß, fast glänzend, schmilzt bei 232·7° und verflüchtigt sich zwischen 1450° und 1600°. Das spez. Gewicht ist 7·293 bei 13°. Es ist kristallisiert; dies zeigt sich namentlich, wenn die Oberfläche von gegossenem Zinn mit Salzsäure befeuchtet wird; es erscheinen dann eisblumenartige Ätzfiguren (Moiré métallique), entsprechend dem kristallinischen Gefüge. Beim Biegen von Zinn vernimmt man ein eigentümliches Knirschen (Zinngeschrei); es wird wahrscheinlich durch Scheuern der Kristallflächen aneinander verursacht. Das Zinn ist sehr dehnbar; es läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einem sehr dünnen Blatt walzen (Stanniol); bei 100° kann man es zu Draht ziehen. Bei sehr niedriger Temperatur und in Berührung mit einer alkoholischen Pinksalzlösung (**201**) geht das Zinn spontan in eine andere Modifikation, das graue Zinn, über, welches ein geringeres spezifisches Gewicht, nämlich 5·8 besitzt. Erst oberhalb 20° wandelt sich dieses wieder in weißes Zinn um. Wenn dieses letztere bei gewöhnlicher

Temperatur (unter + 20°) mit grauem Zinn in Berührung kommt, so wandelt es sich sehr langsam in graues Zinn um, wobei es in Pulver zerfällt (Zinnseuche). Ist es nicht mit der grauen Modifikation in Berührung, so hat die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht statt, oder erst nach Jahrhunderten. Offenbar hat man bei 20° einen Übergangspunkt der beiden Modifikationen. Daraus ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß alles Zinn, außer an warmen Sommertagen, sich im metastabilen Zustand (**237**) befindet.

Im allgemeinen nimmt die Geschwindigkeit, mit welcher eine labile Modifikation in die stabile übergeht zu, wenn man sich vom Umwandlungspunkt entfernt. Bei abnehmender Temperatur aber wird dieser Geschwindigkeitsvermehrung durch die Verzögerung entgegengewirkt, welche alle Reaktionen durch Temperaturverminderung erleiden. Das Resultat wird also sein, daß in manchen Fällen, wie hier bei − 48°, ein Maximum der Geschwindigkeit der Umwandlung existiert (siehe oben).

Auch bei 200° ist Zinn spröde und läßt sich dann leicht zu Pulver stampfen; vermutlich liegt auch dieser Erscheinung ein allotroper Zustand zu grunde.

Chemische Eigenschaften. Das Zinn ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig; erst bei starkem Erhitzen verbrennt es mit weißem intensivem Licht zu SnO_2. Durch Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung zu $SnCl_2$ gelöst. Auch von Salpetersäure wird es angegriffen (**201**). Von kochender Kali- oder Natronlauge wird es unter Wasserstoffentwicklung in zinnsaures Salz oder Stannat verwandelt:

$$Sn + 2KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 2H_2.$$

Gegen schwache Säuren (Essigsäure) und Alkalien ist es sehr beständig.

199. Anwendungen. Wegen seiner Unveränderlichkeit wird es als Schutzüberzug für Metalle verwendet, welche gegen die Luft oder die eben genannten Agentien nicht beständig sind; viele Gefäße für den Küchengebrauch sind verzinnt. Eisenblech wird, um es vor dem Rosten zu schützen, mit einer Zinnschicht überzogen (**280**); es heißt dann Weißblech oder im gewöhnlichen Leben auch „Blech" schlechtweg. Dies geschieht einfach so, daß man das mittels Salz- oder Schwefelsäure von Oxyd gereinigte Eisenblech in geschmolzenes Zinn eintaucht.

Viele Legierungen des Zinnes sind in Gebrauch. Lötmetall besteht aus Zinn und Blei (im Verhältnis 2 : 1 oder 1 : 1 oder 1 : 2) und ist härter als seine beiden Komponenten, aber leichter schmelz-

bar. Die Legierungen von Kupfer und Zinn heißen Bronzen; ihre Zusammensetzung wechselt je nach dem Zwecke, welchem sie dienen. Gegenwärtig enthalten die Bronzearten meistens auch ein wenig Blei und Zink. Bronze ist hart und zäh, läßt sich gut bearbeiten und stellt geschmolzen eine bewegliche Flüssigkeit dar; deshalb eignet sie sich außerordentlich für Gießarbeit. Kanonenbronze enthält $90\,\%$ Kupfer und $10\,\%$ Zinn; Glockenmetall $20-25\,\%$ Zinn (der Rest ist Kupfer). Phosphorbronze wird dargestellt, indem man Kupfer mit Zinnphosphür (**202**) zusammenschmilzt. Die Masse wird außerordentlich homogen und enthält $0{\cdot}25-2{\cdot}5\,\%$ Phosphor und $5-15\,\%$ Zinn. Wegen ihrer großen Härte und Festigkeit findet sie besonders für Maschinenteile (Achsenlager) Verwendung. Siliciumbronze enthält an Stelle von Phosphor Silicium, ist sehr fest und leitet den elektrischen Strom gut, deshalb wird sie zur Herstellung von Telephondraht benutzt. Zinnamalgam bildet die Metallbekleidung der Spiegel.

Verbindungen des Zinns.

Das Zinn bildet zwei Verbindungsstufen; sie entsprechen den Sauerstoffverbindungen SnO (Zinnoxydul) und dem Oxyd SnO_2.

Oxydulverbindungen.

200. Zinnchlorür $SnCl_2$ wird durch Auflösen von Zinn in Salzsäure bereitet:

$$Sn + 2HCl = 2SnCl_2 + H_2.$$

Es kristallisiert mit 2 Mol Wasser, welche bei 100^0 entweichen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich (in $0{\cdot}37$ Teilen bei gewöhnlicher Temperatur). Wasserfreies Zinnchlorür ist weiß, durchscheinend, schmilzt bei 250^0 und siedet bei 606^0. Etwas oberhalb des Siedepunktes entspricht die Dampfdichte der Formel Sn_2Cl_4, oberhalb 900^0 dagegen der Formel $SnCl_2$.

Die wäßrige Lösung wirkt stark reduzierend. Sie nimmt Sauerstoff aus der Luft auf unter teilweiser Bildung von basischem Chlorür (einem weißen Pulver), wenn die Flüssigkeit nicht zu sauer ist:

$$3SnCl_2 + H_2O + O = SnCl_4 + \underset{\text{basisches Chlorür}}{2Sn(OH)Cl}.$$

Ist die Flüssigkeit jedoch stark sauer, so bildet sich bei dieser Oxydation auch Tetrachlorid $SnCl_4$.

Dasselbe basische Chlorür entsteht auch durch hydrolytische Spaltung bei starker Verdünnung einer neutralen Zinnchlorürlösung:

$$SnCl_2 + aq = Sn(OH)Cl + HCl + aq.$$

Die reduzierenden Eigenschaften des Zinnchlorürs äußern sich ferner gegenüber Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w., welche sämtlich in saurer Lösung in niedere Oxydationsstufen übergeführt werden.

Es mag hier bemerkt werden, daß, vom Standpunkt der Ionenlehre aus, Oxydation in vielen Fällen darauf hinaus kommt, daß ein Ion auf ein höheres positives Potential gebracht wird und Reduktion auf den entgegengesetzten Effekt. Betrachten wir z. B. die Reaktion zwischen Stannochlorid und Quecksilberchlorid. Man kann sie durch die Gleichung formulieren:

$$SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg.$$

Stannochlorid wird zu Stannichlorid oxydiert, Mercurichlorid zu Metall reduziert. In Ionen haben wir die Formulierung:

$$Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg,$$

d. h. die elektrische Ladung des Mercuri-Ions wird von dem zweiwertigen Zinnion aufgenommen, indem ersteres seine elektrische Ladung abgibt.

Ein anderes Beispiel ist die Einwirkung von Chlor auf Stannochlorid, bei welcher dieses zu Stannichlorid oxydiert wird:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

Die Ionenformulierung lautet:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + Cl_2 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4Cl'.$$

Das Zinnion nimmt zwei positive Ladungen mehr auf; dies nötigt zwei Chloratome in den Ionenzustand überzugehen; sie bemächtigen sich also zweier negativer Ladungen, was eben zwei positive Ladungen disponibel macht.

Da $SnCl_4$ sehr wenig ionisiert ist, vereinigen sich aber $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $4Cl'$ zu ungespaltenen Molekülen $SnCl_4$ (201).

Bei der Darstellung von Chlor, wird Chlorwasserstoff durch Mangandioxyd „oxydiert“:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

oder

$$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 4Cl' = Mn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + 2H_2O + Cl_2.$$

Diese positive Ladung der vier $H^{\cdot}$ wird also zur einen Hälfte auf das Mangan übertragen, zur andern Hälfte dient sie dazu zwei Chlorionen zu entladen, d. h. deren negative Ladungen auszugleichen.

Man kennt verschiedene Doppelsalze des Zinnchlorürs, wie $SnCl_2 \cdot 2KCl$, $SnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ u. a.

Stannohydroxyd $Sn(OH)_2$ fällt aus, wenn man die Lösung von $SnCl_2$ mit Soda versetzt:

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = Sn(OH_2) + 2NaCl + CO_2.$$

Dieses Hydroxyd ist unlöslich in Ammoniak, aber löslich in Alkalien; beim Kochen dieser Lösung wird Zinn abgeschieden und Alkalistannat K_2SnO_3 gebildet. Das Hydroxyd ist auch in Säuren löslich, besitzt also sowohl basischen wie sauren Charakter. Solche Körper können also einerseits Hydroxylionen bilden ($Sn^{\cdot\cdot} + 2OH'$), anderseits Wasserstoffionen ($SnO_2'' + 2H^{\cdot}$). Sie heißen amphotere Stoffe.

Zinnoxydul wird durch Erhitzen des Hydroxyds im Kohlensäurestrom erhalten; es ist ein braunschwarzes Pulver, welches an der Luft von selbst zu SnO_2 verbrennt.

Außer dem bereits genannten Chlorür sind noch andere Salze des Zinnoxyduls bekannt. Das Sulfat z. B. wird durch Lösen des Hydroxyds oder des Metalles in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet leicht ein basisches Salz.

Zinnsulfür SnS fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Zinnoxydulsalzen als amorphes braunes Pulver nieder; in Schwefelkalium K_2S ist es unlöslich. Gleichwohl löst es sich unter Bildung eines Sulfostannats auf, wenn es mit Kalium oder Ammoniumpolysulfid K_2S_x ($x = 2$ bis 5) in Berührung gebracht wird:

$$SnS + K_2S_2 = K_2SnS_3.$$

SnS kann auch durch Schmelzen von Zinn mit Schwefel bereitet werden; es bildet dann eine blaugraue kristallinische Masse.

Oxydverbindungen des Zinns.

201. Zinnchlorid $SnCl_4$ ist schon i. J. 1605 dargestellt worden; nach seinem Entdecker trägt es den Namen spiritus fumans Libavii. Es wird durch Einwirkung von Chlor auf Zinn oder Zinnchlorür erhalten und stellt eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit dar, welche bei 113·9° kocht und bei 15° das spez. Gewicht 2·234 zeigt. Mit wenig Wasser in Berührung gebracht oder durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft geht es in eine halbfeste, kristallisierte Masse $SnCl_4 \cdot 3H_2O$, die sog. Zinnbutter, über. Eine frisch bereitete Lösung von Stannichlorid ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Die Leitfähigkeit nimmt jedoch langsam bei gewöhnlicher, schnell bei höherer Temperatur zu. Nach einigen Tagen erreicht sie ein Maximum, welches bei verdünnten Lösungen höher liegt wie bei stärkeren. Dieses Faktum läßt sich durch die Annahme erklären, daß das $SnCl_4$-Molekül der Ionisation nur sehr wenig fähig ist, und mit Wasser in folgender Weise reagiert:

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Die freiwerdende Salzsäure ist Ursache des Leitvermögens. Die Lösung enthält Zinnhydroxyd im kolloidalen Zustande. Das Wasser

hat also das Stannichlorid in basisches Hydroxyd und freie Säure gespalten. Wir werden noch mehr Beispiele einer solchen Reaktion, die man Hydrolyse nennt, kennen lernen. Zinnchlorid bildet gut kristallisierte Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalien, z. B. $SnCl_4 \cdot 2KCl$ und $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$; das letztere trägt den Namen Pinksalz (weil es schwach rosa gefärbt ist; rosa = engl. pink) und dient als Beizmittel in der Färberei. Auch mit den Chloriden von Metalloiden vereinigt sich das Zinntetrachlorid zu kristallisierten Körpern, z. B. $SnCl_4 \cdot PCl_5$; $SnCl_4 \cdot POCl_3$; $SnCl_4 \cdot SCl_4$ u. a. Mit Salzsäure vereinigt es sich zu $H_2SnCl_6 \cdot 6aq$, einer blätterig-kristallinischen Masse, die bei 9° schmilzt.

Zinnfluorid $SnFl_4$ ist selbst nicht bekannt, wohl aber die Verbindung K_2SnFl_6, welche dem Kieselfluorkalium entspricht; die Salze der Zinnfluorwasserstoffsäure sind isomorph mit den entsprechenden Siliciumverbindungen.

Zinnoxyd SnO_2 kann synthetisch durch Erhitzen von Zinn an der Luft dargestellt werden. Es ist ein amorphes weißes Pulver, unlöslich in Säuren und Alkalien; von den letzteren wird es jedoch beim Schmelzen gelöst unter Bildung zinnsaurer Salze.

Zinnsäure und Metazinnsäure. Die dem SnO_2 entsprechenden Hydroxyde haben nur sehr schwach basische Eigenschaften; die sauren treten hier in den Vordergrund. Das normale Hydrat $Sn(OH)_4$ ist nicht bekannt, wohl aber ein Hydrat von der empirischen Zusammensetzung $H_2SnO_3 = Sn(OH)_4 - H_2O$ (dasselbe entspricht also der Kohlensäure H_2CO_3). Merkwürdigerweise existiert es in zwei Modifikationen, welche sich sowohl in chemischer wie in physikalischer Hinsicht von einander unterscheiden; man bezeichnet sie als Zinnsäure und Metazinnsäure:

Die Zinnsäure fällt aus, wenn man zu einer wäßrigen Lösung von $SnCl_4$ Ammoniak gibt, oder Salzsäure zu einer Lösung von Kaliumstannat. Dieser Niederschlag reagiert im feuchten Zustande sauer, ist löslich in konzentrierter Salz- und Salpetersäure, sowie in Alkalien. Er wandelt sich langsam in Metazinnsäure um.

Metazinnsäure wird gewöhnlich durch Behandlung von Zinn mit starker Salpetersäure dargestellt; sie entsteht dann unter heftiger Reaktion als ein schweres weißes Pulver. Metazinnsäure ist in Natronlauge unlöslich, verbindet sich damit jedoch zu metazinnsaurem Natron, welches von Wasser — wenn auch schwierig — gelöst wird, aber in der Lauge unlöslich ist. Beim Kochen mit Salzsäure geht Metazinnsäure in ein Chlorid über, welches in der konzentrierten Säure nicht, wohl aber in Wasser löslich ist. Diese Lösung enthält nicht das gewöhnliche Zinnchlorid, sondern ein anderes, das Metazinnchlorid, ebenfalls von der Zusammen-

setzung $SnCl_4$. Es unterscheidet sich vom gewöhnlichen Zinnchlorid dadurch, daß es mit Zinnchlorürlösung eine gelbe Färbung gibt; die Lösung des gewöhnlichen Chlorids tut dies erst, wenn sie geraume Zeit aufbewahrt wurde, weil dann Metazinnchlorid darin entsteht.

Die Zinnsäure und das entsprechende Chlorid gehen also spontan in die Metaverbindungen über; die Metazinnsäure kann umgekehrt in die gewöhnlichen Zinnverbindungen übergeführt werden, wenn man sie längere Zeit mit Ätzalkalien kocht oder damit schmilzt.

Den Unterschied zwischen Zinnsäure und Metazinnsäure hat Berzelius bereits im Anfang dieses Jahrhunderts festgestellt; dennoch ist bis zum heutigen Tage eine ganz ausreichende Erklärung der Erscheinung nicht gefunden worden. Da die Salze der Metasäure jedoch meist eine sehr komplizierte Zusammensetzung haben, ähnlich wie die Polysilikate (195), ist es wahrscheinlich, daß die Metazinnsäure ein Polymeres der gewöhnlichen Zinnsäure ist.

Von den Salzen der Zinnsäure ist besonders das Natriumsalz $Na_2SnO_3 + 3H_2O$ bekannt. Es kommt unter dem Namen Präpariersalz in den Handel und wird in der Färberei als Beizmittel verwendet. Es wird durch Schmelzen von Zinnstein mit Natron erhalten und kristallisiert in hexagonalen Kristallen, welche in kaltem Wasser löslicher sind als in heißem.

202. Zinnsulfid SnS_2 fällt als amorphes gelbes Pulver nieder, wenn in die saure Lösung einer Zinnoxydverbindung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Synthetisch bereitet man es durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak; es wird so in Form goldglänzender, durchscheinender Blättchen erhalten und trägt den Namen Musivgold; es dient zum Bronzieren von Gips, Bilderrahmen und dergl. Das Zinnsulfid ist ein Anhydrosulfid; die entsprechende Sulfosäure H_2SnS_3 ist im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in ihren Salzen.

Natriumsulfostannat $Na_2SnS_3 + 2H_2O$ kristallisiert in farblosen Octaëdern. Versetzt man die Lösung desselben mit einer Säure, so fällt SnS_2 aus.

Zinnphosphür dient, wie oben angegeben, zur Herstellung von Phosphorbronze. Es sind verschiedene Verbindungen von Zinn und Phosphor bekannt; beim Erhitzen gehen sie sämtlich in die Verbindung Sn_9P über; diese bildet eine grobkristallinische Masse, welche bei 170° schmilzt.

Blei.

203. Von den Bleierzen ist der Bleiglanz PbS das wichtigste; er kommt in graphitfarbigen regulären Kristallen (Würfeln) vor. Weitere Erze sind Weißbleierz $PbCO_3$, Rotbleierz $PbCrO_4$, Gelbbleierz $PbMoO_4$ u. a. Für die Gewinnung des Metalles dient

fast ausschließlich der Bleiglanz. Dieser wird geröstet, wobei das Sulfid zum Teil in Oxyd, zum Teil in Sulfat übergeht:

$$PbS + 3O = PbO + SO_2; \qquad PbS + 2O_2 = PbSO_4.$$

Beim Rösten trägt man Sorge, daß ein erheblicher Teil des Erzes als Sulfid übrig bleibt. Bei weiterem Erhitzen wirkt dies auf die Sauerstoffverbindungen in folgender Weise ein:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2 \text{ und } PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Physikalische Eigenschaften. Blei ist blaugrau, stark glänzend, weich und dehnbar; an der Luft wird es sehr rasch glanzlos, indem es sich mit einer sehr dünnen Oxydschicht bedeckt. Es hat das spez. Gewicht 11·254, schmilzt bei 334° und destilliert bei Weißglut.

Chemische Eigenschaften. Durch die feine Oxydschicht, die sich bald auf seiner glänzenden Oberfläche bildet, wird das Blei vor dem weiteren Angriff der Luft geschützt; stellt man es jedoch in sehr feiner Verteilung dar, z. B. durch vorsichtiges Erhitzen von weinsaurem oder zitronensaurem Blei unter Luftabschluß, so fängt es schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Feuer (pyrophorisches Blei). Auch andere Metalle können, wenn man sie auf ähnliche Weise in einen solchen Zustand feinster Verteilung bringt, pyrophorisch werden. Beim Schmelzen bedeckt sich das Blei mit einer Schicht roten Bleioxyds; wird letzteres fortgesetzt entfernt, so läßt sich alles Blei oxydieren. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es in kompakter Masse nicht angegriffen, wohl aber wenn es fein verteilt ist, wobei sich die entsprechenden Salze bilden; von Salpetersäure wird es leicht zu Nitrat gelöst. Auch Essigsäure und verschiedene Pflanzensäuren greifen es an. Da alle Bleisalze sehr giftig sind und gefährliche chronische Vergiftungen durch an sich unbedeutende Mengen verursacht werden können, darf bleihaltiges Zinn zum Verzinnen von Gefäßen für den Küchengebrauch nicht verwendet werden. Durch Zink und durch Eisen wird aus Bleilösungen das Metall ausgefällt. Stellt man in die Lösung einen Zinkstab, so scheidet sich an ihm das Blei als verzweigte Kristallmasse, als „Bleibaum" ab. Diese Reaktion kann man formulieren:

$$Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Pb,$$

d. h. Zink geht in den ionisierten Zustand über und die Bleiionen werden entladen.

Wie es kommt, daß ein Metall die elektrische Ladung eines andern übernimmt, kann nach einer von Nernst herrührenden Hypothese erklärt werden. Sie beruht auf der Annahme, daß

jedes Metall, welches mit Wasser oder einer Lösung in Berührung ist, sich bestrebt, positive Ionen auszusenden. Die Kraft, mit der diese Lösungstension sich betätigt, ist für die einzelnen Metalle sehr verschieden; sie ist viel größer beim Zink als beim Blei. Wenn daher ein Stück Zink in eine Lösung hineingebracht wird, welche Bleiionen enthält, werden Zinkionen in die Lösung hineingetrieben, wodurch das Zink selbst negativ geladen wird. Die Bleiionen sind jetzt im stande, sich an dem Zinkstück zu entladen, und da sie nicht mit derselben Kraft in die Lösung zurückgetrieben werden wie die Zinkionen, muß der Effekt der sein, daß alle Bleiionen verschwinden und durch Zinkionen ersetzt werden.

Destilliertes und durch Kochen von Luft befreites Wasser ist völlig ohne Wirkung auf Blei. Von lufthaltigem Wasser jedoch wird es unter Bildung von Bleihydroxyd angegriffen. Durch Kohlensäure wird es in unlösliches basisches Bleikarbonat (Cerussit) verwandelt.

Diese Eigenschaften des Bleies sind vom Standpunkte der Hygiene aus von großer Bedeutung, weil das Trinkwasser vielfach durch bleierne oder aus bleihaltigem Material hergestellte Röhren (Kompositionsmetall) geleitet wird. Ob das Trinkwasser aus derartigen Rohrleitungen Blei aufnimmt und dies andauernd weiter geschieht, hängt in hohem Grade von dem Salzgehalt desselben ab. Im allgemeinen löst Trinkwasser um so mehr Blei auf, je ärmer es an Salzen ist. Von Regenwasser, welches fast gar keine festen Salze, wohl aber Sauerstoff, Kohlensäure und Spuren von Ammoniakverbindungen enthält, wird das Blei daher am ehesten gelöst. Die bleiernen Dachrinnen, welche früher viel in Gebrauch waren, sind deshalb da, wo Regenwasser als Trinkwasser dient, zu verwerfen. Quellwasser enthält meist saures Calciumkarbonat und Gips. Infolge davon bedecken die Bleiröhren sich bald mit einer unlöslichen Schicht von Bleisulfat und basischem Karbonat (auch wohl mit Calciumkarbonat), so daß nach einiger Zeit vom Trinkwasser kein Blei mehr aufgenommen werden kann.

Das Blei wird für viele Zwecke verwendet, auch in Form von Legierungen; vgl. darüber **199**.

Oxyde des Bleis.

204. Vom Blei kennt man folgende Oxyde: Pb_2O, PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4 und PbO_2.

Bleisuboxyd Pb_2O ist ein sammetschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft leicht in Bleioxyd übergeht.

Das Bleioxyd ist von diesen Oxyden das einzige mit basischen Eigenschaften; es entsteht durch direkte Synthese aus den Elementen (**203**). Es ist schmelzbar und erstarrt dann wieder zu einer rotgelben Masse, der Bleiglätte. Durch vorsichtiges Erhitzen von Blei, Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ oder Bleinitrat wird es als

ein amorphes gelbes Pulver erhalten (Massicot). In Wasser löst es sich etwas unter Bildung von Hydroxyd. In heißer Kalilauge ist es löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in rhombischen Prismen.

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ entsteht durch Fällung einer Bleilösung mit Alkali; es ist in Ätzalkalien löslich, ist also amphoter (**200**), aber unlöslich in Ammoniak. Beim Erwärmen auf 145° gibt es Wasser ab und geht in das Oxyd über; es ist in Wasser etwas löslich, wobei es demselben alkalische Reaktion verleiht, und nimmt Kohlensäure aus der Luft auf.

Mennige Pb_3O_4 wird bereitet, indem man Bleioxyd oder Bleiweiß an der Luft längere Zeit auf 300—400° erhitzt. Es besitzt eine schöne rote Farbe und wird deshalb als Malerfarbe verwendet. Bei schwachem Erhitzen wird die Farbe zuerst lebhafter rot, bei stärkerem Erhitzen violett und schließlich schwarz; beim Erkalten erscheint jedoch die ursprüngliche Farbe wieder. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entstehen Bleinitrat und Bleisuperoxyd PbO_2; man darf die Mennige deshalb als $2PbO \cdot PbO_2$ ansehen.

Bleisuperoxyd PbO_2 wird auf die eben angegebene Weise erhalten, leichter jedoch, wenn man in eine alkalische Bleilösung Chlor einleitet oder einem Bleisalz ein Hypochlorit zusetzt:

$$2PbCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O = 2PbO_2 + CaCl_2 + 4HCl.$$

Man setzt dabei noch Kalkmilch zu, um die freiwerdende Säure zu binden.

Das Bleisuperoxyd ist ein schwarzbraunes amorphes Pulver; es hat mit den meisten Peroxyden die Fähigkeit gemein, leicht Sauerstoff abzugeben. Bei hoher Temperatur spaltet es sich in PbO und Sauerstoff. Beim Erwärmen mit Schwefeläure entstehen Bleisulfat und Sauerstoff; beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor und $PbCl_2$.

Das Bleisuperoxyd hat (wie CO_2 und SnO_2) den Charakter eines Säureanhydrids; denn es ist in heißer konzentrierter Kalilauge löslich; aus letzterer scheiden sich beim Erkalten Kristalle von der Zusammensetzung $K_2PbO_3 + 3H_2O$ ab (welche demnach dem Kaliumstannat völlig analog zusammengesetzt sind); diese Verbindung wird jedoch von Wasser leicht in Kali und PbO_2 zerlegt.

Wenn ein Gemenge von Bleiglätte und Calciumkarbonat in einem Luftstrom auf 700° erhitzt wird, entweicht CO_2 und es bildet sich unter Sauerstoffaufnahme Calciumplumbat Ca_2PbO_4. Wird dieses Plumbat bei ungefähr derselben Temperatur mit CO_2-Gas behandelt, so bilden sich Calciumkarbonat und Bleioxyd zurück, während Sauerstoff entweicht.

$$Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + 2PbO + O.$$

Dieser von KASSNER aufgefundene Prozeß ist eine technische Darstellung von Sauerstoff.

Betrachtet man das Bleisuperoxyd als ein Säureanhydrid, so kann man dieses Salz von einer normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ ableiten: $Pb(O_2Ca)_2$. Analog kann man die Mennige als entsprechendes Bleisalz Pb_2PbO_4 auffassen. Doch enthält sie meistens viel mehr PbO als dieser Formel entspricht.

Das Oxyd Pb_2O_3 wird erhalten, indem man einer Lösung von Bleioxyd in Kali Natriumhypochlorit zusetzt. Es kann als das Bleisalz einer Bleisäure H_2PbO_3, d. h. als $Pb \cdot PbO_3$ aufgefaßt werden; denn bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entstehen PbO_2 (das Anhydrid von H_2PbO_3) und Bleinitrat.

Halogenverbindungen.

205. Die Halogenverbindungen des Bleis von der Formel PbX_2 sind in kaltem Wasser schwer löslich; Bleifluorid ist nahezu unlöslich und bei den drei andern nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab.

Bleichlorid $PbCl_2$ wird als weißer Niederschlag erhalten, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes verdünnte Salzsäure zusetzt. Bei 12·5° löst es sich in 135, bei 100° in weniger als 30 Gewichtsteilen Wasser auf und kristallisiert aus der heißen Lösung in Form von weißen seidenglänzenden Nadeln oder Blättchen. Wenn man wäßrige Bleichloridlösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, fällt $PbCl_2$ nieder, denn durch den Zusatz von Cl-Ionen wird das Löslichkeitsprodukt von $PbCl_2$ überschritten; doch ist Bleichlorid in konzentrierter Salzsäure leicht löslich. Dies muß durch die Bildung einer Verbindung von $PbCl_2$ mit HCl verursacht sein, zu der ein Analogon, nämlich $PbJ_2 \cdot HJ + 10H_2O$, hat isoliert werden können. Charakteristisch für das Blei ist das Jodid PbJ_2, welches durch Jodkalium aus Bleilösungen gefällt wird. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heißem mäßig löslich. Aus einer Lösung in verdünnter Essigsäure kristallisiert es sehr schön in goldglänzenden Kristallflittern.

Bleitetrachlorid $PbCl_4$ erhält man, wenn in eine Lösung von $PbCl_2$ in starker Salzsäure Chlor bis zur Sättigung eingeleitet wird. Chlorammonium fällt aus dieser Flüssigkeit einen zitronengelben kristallinischen Körper $2NH_4Cl \cdot PbCl_4$ von analoger Zusammensetzung wie das Pinksalz (**201**) aus. Analoge Doppelsalze bildet $PbCl_4$ auch mit den Alkalimetallen, wie Kalium und Rubidium (Rb_2PbCl_6). Übergießt man ein solches Doppelsalz unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure, so scheidet sich allmählich Bleitetrachlorid als schweres gelbes Öl (spez. Gewicht 3·18) ab, das bei niedriger Temperatur beständig ist und bei −15° fest wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch rascher beim Erwärmen, zerfällt es in $PbCl_2$ und Chlor.



Andere Bleisalze.

206. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ wird durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure gewonnen; es ist farblos, kristallisiert regulär und ist in 8 Gewichtsteilen Wasser löslich. Durch Erhitzen wird es zerlegt (**122**). Es sind verschiedene basische Bleinitrate bekannt.

Bleisulfat $PbSO_4$ ist in Wasser nahezu unlöslich und kann deshalb in der Weise erhalten werden, daß man eine Bleilösung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen Sulfat fällt. Es kommt als Mineral in kristallisierter Form unter dem Namen Bleivitriol vor; dasselbe ist mit Baryumsulfat isomorph. In konzentrierter Schwefelsäure ist es löslich; daher enthält die rohe Schwefelsäure, welche beim Bleikammerverfahren in Bleipfannen konzentriert worden ist (**186**, 3), Bleisulfat; beim Verdünnen solcher Säure mit Wasser fällt dasselbe nieder. Es wird von konzentrierter Alkalilauge gelöst. Durch Glühen mit Kohle wird es leicht zu Sulfid reduziert.

Bleikarbonat $PbCO_3$ fällt aus, wenn man die Lösung des Nitrats mit kohlensaurem Ammoniak versetzt. Ein basisches Karbonat ist das Bleiweiß, welches als Anstrichfarbe vielfach benutzt wird; seine Verwendung hat jedoch den Nachteil, daß die Farbe durch Schwefelwasserstoff (der aus Kanalisationsanlagen und dergl. entweicht) schwarz wird; ferner ist es gesundheitsschädlich, da es von den gemalten Wandflächen abstaubt und dadurch beim Atemholen mit in den Organismus gelangt. Ein Hauptvorzug des Bleiweißes ist sein gutes Deckvermögen (d. h. die gestrichenen Gegenstände erscheinen schon mit einer dünnen Schicht der Farbe überzogen vollkommen weiß), welches dasjenige anderer weißer Farben, wie Zinkweiß und Baryumsulfat, die man, da sie unschädlich sind, als Ersatz für Bleiweiß verwendet, weit übertrifft.

Die Fabrikation des Bleiweißes erfolgt noch vielfach nach der holländischen Methode. Dieselbe besteht darin, daß spiralförmig aufgerollte, dünne Bleiplatten in Töpfe gesetzt werden, in denen sich ein wenig Essigsäure befindet. Die Gefäße werden mit einer Bleiplatte lose verschlossen und unter Pferdemist vergraben. Durch die Wärme, welche beim Faulen des Mistes entwickelt wird, verdampft ein Teil der Essigsäure und verwandelt das Blei in basisches Bleiacetat, welches dann durch das Kohlendioxyd, das der faulende Mist abgibt, in Bleiweiß übergeführt wird. Nach vier bis fünf Wochen sind die Platten fast ganz in Bleiweiß umgewandelt; dieses wird sodann feucht gemahlen, ausgewaschen um Bleiacetat zu entfernen und getrocknet. So gelangt es in den Handel.

Bleisulfid PbS ist schwarz und fällt amorph nieder, wenn Schwefelwasserstoff in eine Bleilösung eingeleitet wird. Eine Flüssigkeit, die nur Spuren von Blei enthält, wird durch H_2S braun gefärbt; dies ist ein sehr empfindliches Mittel, um Blei nachzuweisen. Durch starke Salpetersäure wird PbS leicht zu Bleisulfat oxydiert.

Übersicht der Kohlenstoffgruppe.

207. Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei bilden eine natürliche Gruppe, wie aus einem Vergleiche ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften hervorgeht. In der nachstehenden Tabelle sind die wichtigsten physikalischen Konstanten zusammengestellt; man erkennt, wie bei andern natürlichen Gruppen, deren graduelle Änderung beim Steigen des Atomgewichtes.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Atomgewicht . . .	12·00	28·4	72	118·5	206·9
Spez. Gewicht . .	{ 2·25 3·6	2·49	5·5	7·29	11·39
Schmelzpunkt . .	—	sehr hoch	ca. 900°	233°	334°
Siedepunkt . . .	—	—	—	ca. 1500°	ca. 1600°

Was die chemischen Eigenschaften betrifft, so bemerkt man zunächst, daß alle diese Elemente die gleichen Verbindungstypen MX_2 und MX_4 zeigen, mit andern Worten, zwei- oder vierwertig sind; dies ist auch beim Blei der Fall (PbO_2, $PbCl_4$ u. s. w.), welches im übrigen in das Schema der physikalischen Eigenschaften mit seinem Schmelz- und Siedepunkt nicht hineinpaßt; ferner bemerkt man im allgemeinen einen Übergang vom metalloiden in den metallischen Charakter, was sich durch die folgenden Sätze schärfer fixieren läßt:

1. Nur vom Kohlenstoff und Silicium sind Wasserstoffverbindungen (von indifferentem Charakter) bekannt.

2. Von den Sauerstoffverbindungen des Typus MO ist die des Kohlenstoffes indifferent, die andern (vom Silicium ist dieselbe nicht bekannt) zeigen mit zunehmendem Atomgewicht mehr und mehr basischen Charakter derart, daß Bleihydroxyd sogar ziemlich stark alkalische Eigenschaften besitzt.

3. Die Sauerstoffverbindungen RO_2 dagegen haben beim Kohlenstoff und Silicium ausgesprochenen Säurecharakter, auch noch beim Germanium, während beim Blei die Salze der Säure H_2PbO_3 durch Wasser augenblicklich zersetzt werden, so daß die sauren Eigenschaften hier sehr geschwächt erscheinen.

4. Von den Halogenverbindungen sind die des Kohlenstoffes gegen kaltes Wasser beständig — vielleicht wegen ihrer Unlöslichkeit (CCl_4) in Wasser; die übrigen Halogenverbindungen MX_4 werden durch Wasser zersetzt.

Das Blei bekundet in einigen seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht die graduelle Abstufung, welche sonst bei den Elementen einer



Gruppe angetroffen wird; diese Erscheinung trifft man mehrfach bei Elementen mit sehr hohem Atomgewicht an. In der Stickstoffgruppe sahen wir dies beim Wismut.

Methoden der Atomgewichtsbestimmung.

208. Bis jetzt wurde nur eine Methode der Atomgewichtsbestimmung erwähnt (**34**). Diese besteht darin, daß man von einem Elemente eine möglichst große Anzahl gasförmiger Verbindungen auf ihre Dampfdichte und empirische Zusammensetzung untersucht und dann berechnet, wieviel Gramm von dem Element im Mol der Verbindungen zugegen sind. Die kleinste so gefundene Zahl wird als das Atomgewicht angesehen. Diese Methode ist sehr allgemein; sie hat jedoch den Nachteil, daß man nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit bezüglich der Größe des Atomgewichts erhält, welche desto größer ist, je mehr Verbindungen des Elementes in der angegebenen Richtung untersucht worden sind; denn dadurch wird die Aussicht, eine Verbindung zu finden, in deren Molekül ein einfaches Unterteil des bis jetzt angenommenen Atomgewichtes sich vorfindet, sehr gering.

Es gibt jedoch noch andere Methoden. Sie besitzen zwar keine so allgemeine Verwendbarkeit, aber sind doch in den vielen Fällen, in denen sie angewandt werden konnten, von großem Nutzen gewesen. Sie haben eine sehr erwünschte Kontrolle der nach der allgemeinen Methode ausgeführten Bestimmungen ermöglicht.

Für diese Methoden kommen in Betracht:

1. Das Gesetz von Dulong und Petit. Das Produkt aus dem Atomgewicht eines **festen** Elementes und seiner spezifischen Wärme ist ungefähr 6·4. Dies ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Element		Spezifische Wärme	At.-Gew.	Produkt	Bemerkungen
Wasserstoff		6	1·01	6	in flüssiger Form.
Lithium		0·941	7·03	6·6	
Beryllium		0·408	9·1	3·7	bei 257° ist die spez. W. 0·58, das Prod. daher 5·2.
Bor		0·254	11	2·8	amorph. — Bei 400° ist die sp. W. 0·58, das Prod. 6·4.
Kohlenstoff	amorph	0·174	12·00	2·1	
	Diamant	0·143		1·7	über 900° ist die spez. W. 0·459, das Prod. also 5·5.
Stickstoff		0·43	14·0	6	in flüssiger Form.
Natrium		0·293	23·05	6·7	
Magnesium		0·250	24·36	6·1	
Aluminium		0·214	27·1	5·8	

Element	Spezifische Wärme	At.-Gew.	Produkt	Bemerkungen
Silicium	0·165	28·4	4·6	kristallis.; über 200° spez. W. 0·204; Prod. 5·8.
Phosphor . . .	0·189	31·0	5·9	gelb; spez. W. des roten 0·1698, Prod. 5·24.
Schwefel . . .	0·178	32·06	5·7	rhombisch.
Kalium	0·166	39·15	6·5	
Calcium	0·170	40·0	6·8	
Scandium . . .	0·153	44·1	6·7	
Chrom	0·121	52·1	6·3	
Mangan	0·122	55·0	6·7	
Eisen	0·114	56·0	6·4	
Kobalt	0·107	59·0	6·3	
Nickel	0·108	58·7	6·4	
Kupfer	0·095	63·6	6·0	
Zink	0·094	65·4	6·1	
Gallium	0·079	70	5·5	
Germanium . .	0·077	72	5·6	
Arsen	0·082	75	6·9	kristallisiert.
Selen	0·080	79	6·3	desgl.
Brom	0·084	79·96	6·7	fest.
Zirkonium . . .	0·066	90·7	6·0	
Molybdän . . .	0·072	96·0	6·9	
Ruthenium . . .	0·061	101·7	6·3	
Rhodium . . .	0·058	103·0	6·0	
Palladium . . .	0·059	106	6·3	
Silber	0·057	107·93	6·1	
Cadmium . . .	0·054	112·4	6·0	
Indium	0·057	114	6·5	
Zinn	0·054	118·5	6·5	
Antimon	0·051	120	6·1	
Tellur	0·047	127	6·0	
Jod	0·054	126·85	6·8	
Lanthan	0·045	138·0	6·2	
Cer	0·045	140	6·3	
Wolfram . . .	0·033	184	6·1	
Osmium	0·031	191	5·9	
Iridium	0·032	193·0	6·1	
Platin	0·032	194·8	6·2	
Gold	0·032	197·2	6·3	
Quecksilber . .	0·032	200·3	6·4	fest.
Thallium . . .	0·033	204·1	6·7	
Blei	0·031	206·9	6·4	
Wismut	0·030	208·5	6·2	
Thor	0·027	232·5	6·2	
Uran	0·027	239·5	6·5	

Die meisten Werte des Produktes liegen, wie man sieht bei 6·4; das Maximum ist 6·9, das Minimum 5·0. Wenn man dies Produkt die Atomwärme nennt, kann man das Gesetz von Dulong und Petit einfach so formulieren: Die Atomwärme der festen Elemente ist nahezu konstant und beträgt ca. 6·4.

Auf einige Abweichungen ist unter der Rubrik Bemerkungen bereits hingewiesen; in solchen Fällen hat sich jedoch häufig gezeigt, daß bei höherer Temperatur die Atomwärme sich dem Wert 6·4 nähert. Dies muß wohl dem Umstande zugeschrieben werden, daß bei der Temperatur (der gewöhnlichen), bei welcher die Messungen der spez. Wärme meistenteils ausgeführt worden sind, die Elemente sich nicht in völlig vergleichbarem physikalischen Zustande befinden. Es sind vor allem die Elemente mit einem Atomgewicht unter 35, welche die größten Abweichungen zeigen.

In diesen Abweichungen ist übrigens eine gewisse Regelmäßigkeit nicht zu verkennen; sie werden nämlich um so beträchtlicher in dem Maße, wie die Valenz steigt:

Element	Li	Be	B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S
Valenz	1	2	3	4	1	2	3	4	3(5)	2(4,6)
Atomwärme	6·6	3·7	2·8	1·9	6·7	6·1	5·8	4·6	5·9	5·7

Es liegt auf der Hand, wie das Gesetz von Dulong und Petit zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzt werden kann. Umgekehrt ist ja $\frac{6 \cdot 4}{\text{spez. W.}}$ = Atomgewicht.

Man erhält so natürlich das Atomgewicht nur ungefähr, weil das Produkt 6·4 nicht völlig konstant ist. Dies ist jedoch genügend, um zu entscheiden, welches Vielfache vom Äquivalentgewicht (23) (dessen genauen Wert man auf analytischem Wege findet) das Atomgewicht ist.

209. 2. Dem eben besprochenen Gesetze schließt sich das von Neumann an, welches von Regnault und Kopp näher untersucht worden ist. Dieses Gesetz sagt, daß in festen Verbindungen jedes Element eine konstante Atomwärme hat, welche wenig von der des Elementes im freien Zustande abweicht. Die Molekularwärme ist daher gleich der Summe der Atomwärmen. Wenn man die Molekularwärme fester Verbindungen durch die Anzahl ihrer Atome dividiert, so muß man ungefähr die Zahl 6·4 erhalten. In der Tat betrug dieser Quotient für Bromverbindungen RBr 6·9, RBr_2 6·5, für Jodverbindungen RJ 6·7, RJ_2 6·5. Für manche Elemente, von denen man die spez. Wärme im festen Zustande nicht hat bestimmen können, gilt das Gesetz von Neumann ebenfalls durchweg; so für Chlorverbindungen; denn für Verbindungen RCl betrug der in Rede stehende Quotient 6·4, für RCl_2

6·2, für einige Doppelchloride 6·1 bis 6·2. Für andere Elemente, wie Sauerstoff, findet man aus der Molekularwärme ihrer Verbindungen zwar noch eine konstante Atomwärme, aber diese beträgt nicht mehr ca. 6·4, sondern ca. 4·0. So auch beim Wasserstoff, dessen mittlere Atomwärme in festen Verbindungen 2·3 ist. Man hat diese Zahlen so gefunden, daß man von verschiedenen Sauerstoff- oder Wasserstoffverbindungen die Molekularwärme bestimmte und die bekannte Atomwärme der andern Elemente davon abzog.

Teilt man die so gefundene Atomwärme durch das Atomgewicht, so erhält man die spezifische Wärme des Elementes in seinen Verbindungen.

In welcher Weise das Gesetz von NEUMANN für Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden kann, zeigt das folgende Beispiel.

Es handle sich darum, das Atomgewicht des Calciums festzustellen mit Hülfe der spezifischen Wärme des schwefelsauren Kalkes $CaSO_4$, die nach REGNAULT 0·1966 beträgt.

Durch die Analyse hat man gefunden, daß 1 kg wasserfreien Calciumsulfats 0·294 kg Calcium, 0·235 kg Schwefel und 0·471 kg Sauerstoff enthält. Die Atomwärme des Sauerstoffes in Verbindungen ist 4·0 (s. oben) und da sein Atomgewicht 16 ist, beträgt die spez. Wärme des Sauerstoffes in seinen Verbindungen $\frac{4\cdot0}{16} = 0\cdot25$; auf dieselbe Weise findet man für die spez. Wärme des Schwefels in Verbindungen $\frac{5\cdot4}{32} = 0\cdot169$.

Die Wärmekapazität von 0·235 kg Schwefel in Verbindungen ist also	0·235 × 0·169 = 0·0397
Die Wärmekapazität von 0·471 kg Sauerstoff in Verbindungen ist also	0·471 × 0·25 = 0·1177
	Summa 0·1574

Diese Summe, abgezogen von der spez. Wärme des wasserfreien Calciumsulfats (0·1966) gibt die Wärmekapazität von 0·294 kg Calcium; folglich ist die letztere:

$$0\cdot1966 - 0\cdot1574 = 0\cdot0392.$$

Die spez. Wärme des Calciums in seinen Verbindungen ist daher:

$$\frac{0\cdot0392}{0\cdot294} = 0\cdot133\,.$$

Für das Calcium, als ein Metall, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit die Annahme machen, daß seine Atomwärme nicht weit von 6·4 abliegt. Das Atomgewicht wird daher gegen $\frac{6\cdot4}{0\cdot133} = 48$ betragen.

Nun ist das Äquivalentgewicht des Calciums durch die Analyse des Chlorcalciums bekannt; es beträgt 20·0, denn 35·45 Gewichtsteile Chlor sind darin mit 20 Gewichtsteilen Calcium verbunden. Das Atomgewicht muß entweder ebensoviel oder ein einfaches Vielfache davon betragen; offenbar kommt nun das doppelte Äquivalentgewicht 40·0 von allen Vielfachen der Zahl 48 am nächsten, so daß 40·0 als Atomgewicht angenommen werden muß.

Der Wert des Atomgewichtes, welcher aus dem Gesetz von NEUMANN abgeleitet wird, dient daher nur dazu, um zu entscheiden, welches Vielfache des Äquivalentgewichts genommen werden muß; dafür ist die so erhältliche Zahl genau genug.

210. 3. Das Gesetz von MITSCHERLICH. Die Kristallform chemisch analog zusammengesetzter Verbindungen ist die gleiche; oder anders ausgedrückt: chemisch analog zusammengesetzte Verbindungen sind isomorph. KCl, KJ, KBr z. B. haben analoge Zusammensetzung; sie kristallisieren alle drei in Würfeln. H_2KPO_4, H_2KAsO_4, $H_2(NH_4)PO_4$ sind analog zusammengesetzt und kristallisieren sämtlich im tetragonalen System. Die analogen Verbindungen $KClO_4$ und $KMnO_4$ kristallisieren beide rhombisch.

Man darf jedoch den vorstehenden Satz nicht ohne weiteres umkehren, da namentlich im regulären System Substanzen infolge gleicher Kristallform vereinigt sind, bei denen von chemischer Analogie keine Rede sein kann.

Hat man von zwei Verbindungen festgestellt, daß sie isomorph sind, so darf man auf analoge Zusammensetzung derselben schließen; und daraus folgt das Atomgewicht. Nehmen wir den Fall an, daß man das Atomgewicht des Mangans nicht kenne; nun ist Kaliumpermanganat isomorph mit Kaliumperchlorat, für welches letztere man die Formel $KClO_4$ festgestellt hat. Aus der Analyse von Kaliumpermanganat hat sich ergeben, daß es die Formel KMn_xO_4 hat, wo x noch unbekannt ist; denn 39 Gewichtsteile K (1 At.) sind darin mit 64 Gewichtsteilen O (4 At.) und 55 Gewichtsteilen Mn (x At.) verbunden. Aus der Isomorphie mit $KClO_4$ folgt, daß seine Formel $KMnO_4$ (also $x = 1$) sein muß, woraus für das Mangan 55 als Atomgewicht folgt.

Für die Bestimmung des Atomgewichtes vom Zink würde man die Isomorphie von kristallisiertem Magnesium- und Zinkfulfat zu Grunde legen können. Die Formel des ersteren Salzes ist $MgSO_4 + 7H_2O$. Auf Grund der Analyse des Zinksulfats und jener Isomorphie ergibt sich die Formel $ZnSO_4 + 7H_2O$, woraus das Atomgewicht in derselben Weise wie oben folgt.

211. Das Gesetz des Isomorphismus ist bereits 1819 entdeckt worden. Da zu jener Zeit das Gesetz von AVOGADRO noch wenig Beachtung fand und die Bestimmung der spezifischen Wärme in vielen Fällen unmöglich war, bildeten die Erscheinungen der Isomorphie das wichtigste Hülfsmittel, um über die Größe des Atomgewichtes Entscheidung zu treffen. Später ist es für diesen Zweck sehr in den Hintergrund getreten, vor allem weil man einfachere Mittel für die Atomgewichtsbestimmung fand, aber auch weil es sich in vielen Fällen als sehr schwierig erwies, ausfindig zu machen, ob Stoffe isomorph seien. Überdies fand man, daß auch einige Stoffe von völlig verschiedener Zusammensetzung isomorph sind.

212. Für die Bestimmung des Isomorphismus dienen gegenwärtig die folgenden Methoden:

1. Die Bestimmung der Kristallform. Es hat sich gezeigt, daß diese für zweifellos isomorphe Stoffe fast niemals vollkommen gleich ist; daher ist es schwer eine Grenze zu ziehen, von der ab man keine Gleichheit mehr annehmen soll. Auch kann die Form der Kristalle scheinbar völlig gleich sein, während doch keine Isomorphie besteht, weil der eine Kristall hemiëdrisch, der andere holoëdrisch ist. Dies ist z. B. bei KCl und NaCl der Fall, welche mit Unrecht lange für isomorph gehalten wurden. Es gibt indessen verschiedene Methoden, um diesen Unterschied im Symmetriegrade zu entdecken: z. B. die Herstellung von Ätzfiguren; auf den glatten Kristallflächen entstehen nämlich charakteristische Streifen oder andere Figuren, wenn sie mit einer Flüssigkeit befeuchtet werden, welche die Kristallsubstanz angreift. Sind diese Ätzfiguren bei Kristallen, deren Form im übrigen übereinstimmt, identisch, so besitzen beide denselben Symmetriegrad.

2. Ein anderes Kennzeichen des Isomorphismus ist, daß isomorphe Kristalle das Vermögen besitzen, Mischkristalle zu bilden, sei es in allen Verhältnissen oder innerhalb bestimmter Grenzen, innerhalb deren alle Verhältnisse möglich sind. Aus Lösungen, in denen sich zwei isomorph kristallisierende Salze befinden, müssen in diesem Falle Kristalle anschießen, deren Gehalt an beiden Salzen in allen Verhältnissen oder wenigstens zwischen jenen Grenzen in allen Verhältnissen wechseln kann. Die Bildung dieser Mischkristalle ist das wichtigste Kennzeichen des Isomorphismus. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß zwischen vollkommener Mischbarkeit einerseits und völligem Fehlen dieses Vermögens anderseits, sowohl bei Kristallen wie bei Flüssigkeiten, alle möglichen Zwischenstufen vorkommen, so daß auch hier die Grenze in manchen Fällen schwer zu ziehen ist.

3. Ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für den Isomorphismus ist endlich, daß eine übersättigte Lösung nicht allein durch eine äußerst geringe Menge der aufgelösten Substanz selber, sondern auch durch andere isomorphe Körper zum Kristallisieren gebracht wird.

Das periodische System der Elemente.

213. Bei den bisher besprochenen Elementen hat sich gezeigt, daß sie sich in Gruppen von Elementen gleicher Valenz ordnen lassen, welche Übereinstimmung in ihren Verbindungstypen zeigen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente einer Gruppe zeigen dann im großen und ganzen eine graduelle Veränderung mit steigendem Atomgewicht. Die Frage erhebt sich nun, ob alle Elemente sich in derartige Gruppen einordnen lassen. Die Antwort lautet im allgemeinen bejahend.

An Versuchen, die Elemente in Gruppen einzuordnen, deren Glieder Übereinstimmung untereinander zeigen, hat es im Laufe des vorigen Jahrhunderts nicht gefehlt. Döbereiner machte bereits im Jahre 1817 auf eine einfache Beziehung zwischen den Atomgewichten verwandter Elemente aufmerksam und stellte 1829 die Lehre von den Triaden auf, d. h. er zeigte, daß es verschiedene

Gruppen von drei Elementen gibt, die bei konstanter Differenz der Atomgewichte untereinander große Ähnlichkeit haben; z. B. Cl, Br, J; Ca, Sr, Ba u. s. w. Im Jahre 1865 stellte Newlands das Gesetz der Oktaven auf, als er entdeckt hatte, daß, wenn die Elemente nach steigenden Atomgewichten geordnet werden, nach einer Reihe von 7 Elementen jedesmal ein solches folgt, welches analoge Eigenschaften wie das Element mit derselben Nummer der vorhergehenden Reihe aufweist. 1869 haben Mendelejeff und Lothar Meyer etwa gleichzeitig Anschauungen entwickelt, welche gegenwärtig unter der Bezeichnung „periodisches System" zusammengefaßt werden.

Ordnen wir die Elemente nach steigendem Atomgewicht, also folgendermaßen:

Li 7·03	Be 9·1	B 11	C 12·00	N 14·04	O 16	Fl 19
Na 23·05	Mg 24·36	Al 27·1	Si 28·4	P 31·0	S 32·06	Cl 35·45

so sieht man, daß eine regelmäßige Änderung der Eigenschaften in der wagerechten Reihe stattfindet; vom Fl ab hat jedoch eine kleine Zunahme des Atomgewichts eine plötzliche Änderung der Eigenschaften zur Folge, während diejenigen Elemente, welche untereinander stehen, eine große Übereinstimmung zeigen, wie wir bereits sahen von C und Si, N und P u. s. w.

Diese regelmäßige Veränderung offenbart sich in der Wertigkeit gegenüber dem Sauerstoff,[1] welche von eins (bei Li und Na) steigt auf zwei (Be, Mg), drei (B und Al), vier (C und Si), fünf (für N und P), sechs (für S) und sieben (für Cl in der Überchlorsäure $HClO_4$ und in ihrem Anhydrid Cl_2O_7). Die Wertigkeit gegenüber Wasserstoff bezw. Halogen steigt dagegen von eins (Li) bis vier (C) und fällt dann wieder auf eins (bei Fl). Eine solche regelmäßige Änderung ist auch hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, z. B. des spezifischen Gewichts und des Atomvolumens, wahrzunehmen.

	Na	Mg	Al	Si	P (rot)	S	Cl (flüssig)
Spez. Gewicht	0·97	1·75	2·67	2·49	2·14	2·06	1·33
Atomvolumen	24	14	10	11	14	16	27.

Unter Atomvolumen versteht man das Atomgewicht, dividiert durch das Gewicht der Volumeinheit (bezogen auf Wasser von 4° = 1); es ist also die Anzahl Kubikzentimeter, die ein Gramm-Atom einnimmt (219).

Man sieht hier eine Zunahme des spezifischen Gewichts bis zum Aluminium, dann wieder Abnahme bis zum Chlor, während umgekehrt das Atomvolumen vom Beginn der Reihe bis Al abnimmt und dann wieder steigt. Diese regelmäßige Änderung der gleichen physikalischen Eigenschaften beobachtet man auch bei den Verbindungen der vorstehenden Elemente. Für die Oxyde hat man z. B.:

[1] Wobei von Superoxyden wie Überschwefelsäure abzusehen ist.

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Spez. Gewicht	2·8	3·7	4·0	2·6	2·7	1·9	?
Atomvolumen	22	22	25	45	55	82	?

Auch wenn man mit einem andern einwertigen Metall beginnend eine Reihe von Elementen nach steigendem Atomgewicht niederschreibt, gelangt man zu Regelmäßigkeiten von ganz derselben Art wie die obenstehende. Als Beispiel hierfür sei noch die folgende Reihe angeführt:

	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Atomgewicht	107·93	112·4	114	119·0	120·2	127·6	126·85.
Spez. Gewicht	10·5	8·6	7·4	7·2	6·7	6·2	4·9.

Wir finden auch hier wieder das regelmäßige Ansteigen der Wertigkeit von Ag, das ein- bis J das siebenwertig ist, den schrittweisen Übergang von Metall in Metalloid und für die spezifischen Gewichte ein kontinuierliches Abnehmen. Noch mehr; setzen wir diese letzte Reihe unter die beiden zuerst betrachteten:

Li 7·03	Be 9·1	B 11	C 12·00	N 14·04	O 16	Fl 19
Na 23·05	Mg 24·36	Al 27·1	Si 28·4	P 31·0	S 32·06	Cl 35·45
Ag 107·93	Cd 112·4	In 114	Sn 119·0	Sb 120·2	Te 127·6	J 126·85

so sieht man, daß die untereinanderstehenden Elemente wieder zu einer Gruppe gehören; für die letzten vier senkrechten Reihen ist dies bereits dargelegt, für die andern wird sich dies weiterhin noch ergeben.

Dadurch drängt sich der Gedanke auf, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte sind; und wenn man die mit Li und Na beginnenden Reihen betrachtet und bemerkt, das hier jedesmal nach einem Unterschied von ca. 16 wieder ein Element mit entsprechenden Eigenschaften auftritt, erhebt sich die Vermutung, daß diese Eigenschaften periodische Funktionen der Atomgewichte sind.

Unter einer Funktion versteht man allgemein eine Abhängigkeitsbeziehung zwischen zwei oder mehr Größen derart, daß, wenn die eine verändert wird, dies auch mit der andern der Fall ist. In den Gleichungen $y = a \pm x$; $y = ax$; $y = x^n$ u. s. w. ist y daher eine Funktion von x. Unter einer periodischen Funktion versteht man eine solche, in der bei fortdauernder Zunahme der einen Veränderlichen, die andere nach regelmäßigen Intervallen wieder denselben Wert zurückerhält. Ein Beispiel dieser Art sind die goniometrischen Funktionen $y = \sin x$ u. s. w. Denn jedesmal, wenn x um 2π zugenommen hat, tritt für y derselbe Wert wieder auf.

Wenn man die eben genannte Vorstellung näher begründen will, wird man zunächst die Länge jeder Periode zu untersuchen, mit andern Worten zu bestimmen haben, nach wieviel Elementen, bei der Anordnung nach steigendem Atomgewicht, wieder solche mit analogen Eigenschaften auftreten.

Für die Elemente bis zum Chlor ist oben bereits gezeigt worden, daß die Periode jedesmal 7 Elemente umfaßt. Auf Chlor folgt Kalium mit 39, welches daher in der angenommenen Gruppierung unter Natrium zu stehen kommt; die folgenden Elemente:

K 39·15 Ca 40·1 Sc 44·1 Ti 48·1 V 51·2 Cr 52·1 Mn 55·0

schließen sich ganz gut der vorhergehenden Reihe an:

Na 23·05 Mg 24·36 Al 27·1 Si 28·4 P 31·0 S 32·06 Cl 35·45,

wenigstens was die Valenz und die Verbindungsform betrifft (Al_2O_3 und Sc_2O_3; TiO_2 und SiO_2: K_2CrO_4 und K_2SO_4; $KMnO_4$ und $KClO_4$), obgleich die Übereinstimmung dieser Elemente sonst nicht groß ist.

Die Elemente, welche dem Mangan folgen, nämlich: Fe 55·9, Co 59·0, Ni 58·7, passen jedoch durchaus nicht unter K, Ca, Sc. Lassen wir diese beiseite, so folgt danach wieder eine Reihe von 7 Elementen, die sich an die mit K beginnende Reihe anschließen läßt:

Cu 63·6 Zn 65·4 Ga 70 Ge 72·5 As 75·0 Se 79·2 Br 79·96.

Wir gelangen daher zu dem Schlusse, daß nach den ersten zwei Perioden von 7 Elementen, die mit dem Chlor endigen, eine von 17 Elementen folgen muß (zwei von je 7 und die 3 beiseite gesetzten Elemente), wenn die untereinanderstehenden Elemente Übereinstimmung der Eigenschaften aufweisen sollen.

Diese große Periode von 17 Elementen schließt sich daher folgendermaßen an die vorhergehende kleine Periode von 7 Elementen an:

Kleine Periode:

Na 23·05 Mg 24·36 Al 27·1 Si 28·4 P 31·0 S 32·06 Cl 35·45.

Große Periode:

K 39·15 Ca 40·0 Sc 44·1 Ti 48·1 V 51·2 Cr 52·1 Mn 55·0 Fe 55·9 Co 59·0 Ni 58·7
Cu 63·6 Zn 65·4 Ga 70 Ge 72·5 As 75·0 Se 79·2 Br 79·96.

Versucht man die Elemente mit 80 übersteigendem Atomgewicht in Perioden abzuteilen, so muß man bei ihnen ebenfalls große Perioden annehmen und ferner einige Plätze unausgefüllt lassen. Man kommt auf diesem Wege zu dem folgenden Schema der Tabelle Mendelejeffs (s. S. 263).

Über den Platz des Wasserstoffes in dieser Tabelle gehen die Meinungen auseinander. Mendelejeff stellte ihn in die erste Gruppe über das Lithium; nach seinen chemischen Eigenschaften schließt es sich in der Tat an die Metalle dieser Gruppe an. Dagegen hat Masson Gründe beigebracht, welche seine Einreihung an die Spitze der Gruppe VII rechtfertigen, unter andern folgende: Das Molekül des Wasserstoffes besteht aus zwei Atomen wie das



der Halogene, während die Alkalimetallmoleküle einatomig sind. Der sehr niedrige Siedepunkt des Wasserstoffes schließt sich sehr gut an die Halogene an, während die Siedepunkte der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht fallen (283). — Die Differenz der Atomgewichte zweier aufeinander folgender Elemente ist rund 3; durch Einreihung in die Gruppe VII schließt sich der Wasserstoff also gut an Helium (Atomgewicht 4) an (siehe unten), sowie auch an Fluor, weil die Differenz der in einer senkrechten Reihe aufeinander folgenden Elemente im Mittel ca. 16 ist. Fl — H = 18, dagegen ist Li — H = 6, welche kleine Differenz ohne Analogie dastehen würde. — Flüssiger und fester Wasserstoff haben keine metallischen Eigenschaften. — Der wichtigste Grund, weshalb man geneigt ist, den Wasserstoff in die erste Gruppe einzufügen, ist seine stete Anwesenheit in den Säuren, welche man als Wasserstoffsalze anzusehen hat, weshalb auch ein Salz und eine Säure analoge Verbindungen sind. Jedoch kann in organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor vertreten werden, wodurch einander ganz entsprechende Verbindungen erhalten werden; dieses „organische" Argument kompensiert somit jenes „anorganische".

Was die in der Atmosphäre seit 1894 entdeckten Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon anbetrifft, so bilden sie eine natürliche Gruppe, denn in ihren Eigenschaften zeigen sie große Analogie. Da sie, soweit die bisherige Erfahrung reicht, Verbindungen mit andern Elementen zu bilden nicht befähigt sind, kann man sie als nullwertig ansehen und sie hinter die achte oder vor die erste Gruppe stellen (vgl. Tabelle S. 263), wodurch sie den Übergang von den stärksten elektronegativen zu den stärksten elektropositiven Elementen bilden würden. Doch ist hierbei zu beachten, daß Argon mit dem Atomgewicht 40 dann vor Kalium mit 39 steht (221). Ihre Atomvolumina lassen sich dagegen sehr gut in LOTHAR MEYERS Kurve (220) einfügen.

214. Die VIII. Gruppe hat, wie gesagt, ihr Entstehen dem Beiseitesetzen der von ihr umfaßten Elemente zu danken; denn dadurch konnten die gleichartigen Elemente der Gruppen I—VII untereinander gesetzt werden. Eine Stütze für das System wird es also sein, wenn die neun Elemente dieser Gruppe soviel Analogie untereinander zeigen, daß ihre Zusammenstellung wirklich gerechtfertigt erscheint. Dies ist nun in der Tat der Fall, wie aus der folgenden Aufzählung ihrer Eigenschaften hervorgeht:

1. Alle diese Elemente sind von grauer Farbe und schwer schmelzbar; das Osmium gehört zu den äußerst schwer schmelzbaren Metallen (2500°); Iridium schmilzt bei 1950°, Eisen bei 1600° u. s. w. Der Schmelzpunkt des Eisens ist höher als der des Kobalts und dieser höher als der des Nickels; ein analoges Sinken

Tabelle nach Mendelejeff (mit den gegenwärtig angenommenen Atomgewichten).

Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
Typus d. Verbindungen: mit Wasserstoff bezw. Halogen (X)	MX	MX_2	MX_3	MX_4	MX_3	MX_2	MX				
mit Sauerstoff	M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_3	MO_2	MO	
Erste Periode Reihe 1							H 1·008				He 4
„ 2	Li 7·03	Be 9·1	B 11	C 12·00	N 14·04	O 16·00	Fl 19				Ne 20
Zweite „ „ 3	Na 23·05	Mg 24·36	Al 27·1	Si 28·4	P 31·0	S 32·06	Cl 35·45				Ar 39·9
Dritte „ „ 4	K 39·15	Ca 40·1	Sc 44·1	Ti 48·1	V 51·2	Cr 52·1	Mn 55·0	Fe 55·9	Co 59·0	Ni 58·7	—
„ 5	Cu 63·6	Zn 65·4	Ga 70	Ge 72·5	As 75·0	Se 79·2	Br 79·96				Kr 81·8
Vierte „ „ 6	Rb 85·4	Sr 87·6	Y 89·0	Zr 90·6	Nb 94	Mo 96·0	—	Ru 101·7	Rh 103·0	Pd 106·5	—
„ 7	Ag 107·93	Cd 112·4	In 114	Sn 119·0	Sb 120·2	Te 127·6	J 126·85				X 128
„ 8	Cs 133	Ba 137·4	La 138·9	Ce 140	Nd 143·6	—	Sa 150	—	—	—	
„ 9	—	—	—	Er 166	—	—	—				
„ 10	—	—	Yb 173·0	—	Ta 183	W 184·0	—	Os 191	Ir 193·0	Pt 194·8	
„ 11	Au 197·2	Hg 200·0	Tl 204·1	Pb 206·9	Bi 208·5	—	—				
„ 12	—	—	—	Th 232·5	—	Ur 238·5	—				

dieser Konstante findet man bei Ruthenium, Rhodium, Palladium und bei Osmium, Iridium, Platin.

2. Sie besitzen ein geringes Atomvolumen im Vergleich mit den benachbarten Elementen. Das Atomvolumen von Mo ist 11·2, von Ru, Rh, Pd ungefähr 9; von Ag 10·3, von Cd 13·0.

3. Sie zeigen in hohem Maße das Vermögen, in glühendem Zustande Wasserstoff durchzulassen, oder diesen bei gewöhnlicher Temperatur in sich zu kondensieren; erstere Eigenschaft ist besonders beim Eisen und Platin ausgeprägt, die letztere beim Palladium.

4. Nur bei diesen Metallen trifft man die Verbindungsform RO_4 an, mit andern Worten, nur sie können achtwertig sein; man kennt z. B. OsO_4 und RuO_4; ferner die Verbindungen mit Kohlenoxyd wie $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_4$. Überhaupt trifft man hier das Vermögen, Verbindungen mit Kohlenoxyd zu bilden, z. B. $PtCl_2 \cdot 3CO$; in der letztgenannten Verbindung kann Pt auch als achtwertig angesehen werden.

5. Sie bilden beständige und meist sehr schön kristallisierende Doppelsalze mit Cyankalium. Fe, Ru, Os geben Verbindungen K_4RCy_4; Co, Rh, Ir bilden K_3RCy_3, während die Elemente der letzten Kolumne Ni, Pd, Pt Doppelsalze K_2RCy_4 geben.

6. Sie liefern sämtlich gefärbte Salze; die des Kobalts sind rot oder blau, Nickelsalze grün, alle übrigen braun in verschiedenen Abstufungen.

7. Sie besitzen alle das Vermögen, auch andere Gase als Wasserstoff in größerer oder geringerer Menge auf sich zu verdichten; dies gilt besonders von den Platinmetallen; Platin und Palladium absorbieren sehr kräftig CO.

215. Betrachten wir nun die ersten sieben Gruppen der senkrechten Reihen näher. Behalten wir im Auge, was über die großen Perioden gesagt worden ist, so ist klar, daß nicht alle Elemente in einer solchen Gruppe vollkommene chemische Analogie zeigen; wohl aber ist dies der Fall, wenn man nur die Elemente untereinander vergleicht, welche in den geraden und in den ungeraden Reihen der großen Perioden stehen. Die Übereinstimmung der Elemente dieser Abteilungen untereinander ergibt sich bei den großen Perioden u. a. aus dem Folgenden:

1. Nur die Elemente der ungeraden Reihen geben Wasserstoff- oder Alkylverbindungen.

2. In den geraden Reihen treten die basischen, in den ungeraden Reihen die sauren Eigenschaften der Hydroxyde mehr hervor.



Im allgemeinen kann man sagen, daß man, in der Tabelle von links nach rechts gehend, zuerst zu den die stärksten Basen bildenden und dann allmählich zu den säurebildenden Elementen gelangt; letztere Eigenschaft ist am meisten bei den Halogenen ausgebildet, da aus diesen bereits durch die Vereinigung mit Wasserstoff starke Säuren entstehen. Ähnliches zeigt sich, wenn man im System von oben nach unten geht. Mit zunehmendem Atomgewicht wird in jeder Gruppe der metallische (basenbildende) Charakter der Elemente ausgesprochener.

Das periodische Gesetz der Elemente findet nach vier verschiedenen Richtungen Anwendung:

1. Zur Aufstellung eines Systems der Elemente.
2. Zur Bestimmung des Atomgewichtes von Elementen, von denen nur das Äquivalentgewicht bestimmt werden konnte.
3. Zur Vorausbestimmung der Eigenschaften von noch unbekannten Elementen.
4. Zur Korrektion der Atomgewichte.

Wir wollen dieses jetzt näher betrachten.

Die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Aufstellung eines Systems der Elemente.

216. Durch einen sorgfältigen Vergleich der Elemente ist Mendelejeff zu dem folgenden wichtigen Resultat gekommen: Der gesamte Charakter eines Elementes, wie er sich sowohl in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften offenbart, wird bestimmt durch den Platz, den es im System einnimmt und namentlich durch die *vier* angrenzenden Elemente, die *Atomanalogen.* Steht ein Element in einer geraden Reihe, dann sind die Elemente in der angrenzenden geraden Reihe seine Atomanalogen. Entsprechendes gilt von den ungeraden Reihen. Hieraus folgt, daß man, bei genauer Kenntnis der Eigenschaften eines Elementes, ihm seinen Platz im System wird anweisen können. Ein paar Beispiele mögen dies erläutern.

Das Element Beryllium hat einerseits viel Analogie mit dem Aluminium, anderseits mit dem Magnesium; deshalb ist sehr lange darüber gestritten worden, ob man seinem Oxyd die Formel BeO oder Be_2O_3 zuschreiben muß. Da nach der Analyse sich 9·4 Gewichtsteile Be mit 16 Gewichtsteilen O vereinigen, würde im ersteren Falle das Atomgewicht 9·4, im zweiten $^3/_2 \times 9{\cdot}4 = 14{\cdot}1$ sein. Mit

dem Atomgewicht 14·1 würde das Element zwischen Stickstoff und Sauerstoff zu stehen kommen; da der Stickstoff und auch die Elemente der Schwefelgruppe nur säurebildende Oxyde aufweisen, müßte dann auch Berylliumoxyd ein Säureanhydrid sein, was jedoch nicht der Fall ist, denn es ist im Gegenteil basisch. Das Beryllium würde daher mit diesem Atomgewicht nicht in das System hineinpassen. Hat es jedoch das Atomgewicht 9·4, so steht es in horizontaler Reihe zwischen dem stark basischen Lithium und dem schwach sauren Bor, ferner über Mg, mit dem es tatsächlich Analogie zeigt. In der Tat steht das Element hier völlig auf seinem Platze, d. h. es besitzt solche Eigenschaften, wie sie einem Elemente auf diesem Platze eigen sein müssen (siehe die Tabelle). Zunächst verhalten sich die Eigenschaften von Be zu denen des Li, wie die des B zu denen des Be; schreiben wir dies in der übersichtlichen Form Be : Li = B : Be. Denn ebenso wie Li ein stärker basisches Oxyd bildet als Be, ist die basische Natur von BeO stärker als die von B_2O_3; ferner ist $BeCl_2$ flüchtiger als LiCl, BCl_3 flüchtiger als $BeCl_2$.

Sodann gilt die Beziehung Be : Mg = Li : Na = B : Al; denn BeO ist weniger basisch als MgO, Li_2O weniger als Na_2O, B_2O_3 weniger als Al_2O_3. — $BeFl_2$ ist löslich in Wasser, $MgFl_2$ nicht; ebenso ist BFl_3 wohl, $AlFl_3$ nicht in Wasser löslich.

Endlich ist Be : Al = Li : Mg = B : Si. Die Hydroxyde von Be und Al gleichen einander sehr; sie sind gelatinös und in Alkalien löslich. Beide Metalle werden von Salpetersäure fast nicht angegriffen und lösen sich unter Wasserstoffentwicklung in Alkalien; die Chloride beider können auf die gleiche Weise aus den Oxyden dargestellt werden (Erhitzen mit Kohle im Chlorstrom). Ebenso zeigen Li und Mg in einigen Punkten Analogie; Li-phosphat und -karbonat sind, wie die entsprechenden Mg-Salze, sehr schwer löslich, in starkem Gegensatz zu den andern Metallen der Li-Gruppe. B und Si bilden beide feuerbeständige Oxyde und Salze; ihre Fluorverbindungen werden durch Wasser in analoger Weise zersetzt, u. s. w.

Die Schlußfolgerung, nach welcher dem Beryllium sein jetziger Platz im System angewiesen wurde, ist später auf direktem Wege bestätigt worden durch die Dampfdichtebestimmung des Chlorids, welche zu der Formel $BeCl_2$ führte, und der Be-Verbindung einer organischen Substanz, des Acetylacetons, welche ebenfalls zu dem Atomgewicht 9·4 für Beryllium führte.

Als zweites Beispiel möge das Thallium dienen. Dieses Element zeigt sowohl mit den Alkalimetallen wie mit Aluminium sowie Blei und Quecksilber Analogie. Nach seinem Atomgewichte muß es zwischen den letztgenannten stehen und gehört in die Aluminium-

gruppe. Dieser Platz ist in der Tat gerechtfertigt, wenn man das folgende Verhältnis in Anschlag bringt:

$$Tl : Al = Hg : Mg = Pb : Si.$$

Die höchsten Oxydationsstufen zeigen unverkennbar Analogie, da die Oxyde paarweise dieselben Eigenschaften haben. Al_2O_3 und Tl_2O_3 sind schwach basisch, HgO und MgO stärker, PbO_2 und SiO_2 schwach sauer. — Tl, Hg und Pb geben alle drei niedere Oxyde von stark basischem Charakter (Tl_2O, Hg_2O, PbO), wozu Al, Mg und Si nicht im stande sind. — Tl_2O ist in seinen basischen Eigenschaften mit K_2O vergleichbar, PbO mit CaO (Tl : K = Pb : Ca) siehe die Tabelle. Was die physikalischen Eigenschaften anlangt, so ist zu beachten, daß Tl hinsichtlich der Flüchtigkeit zwischen Quecksilber und Blei steht.

Anwendung des Systems zur Bestimmung des Atomgewichtes von Elementen, von denen nur das Äquivalentgewicht bekannt ist.

217. Als Beispiel diene das Indium. Von diesem kannte man, ehe das periodische System aufgestellt wurde, nur das Äquivalentgewicht durch die Analyse des Chlorids als 38, das heißt, man wußte, daß 38 Gewichtsteile Indium sich mit 35·4 Gewichtsteilen Chlor verbinden. Wenn dies das Atomgewicht und folglich In_2O die Formel des Oxyds wäre, müßte das Element an dem Platze stehen, wo jetzt das Kalium steht. Dieser Platz ist also besetzt; zudem ist das Oxyd nur schwach basisch, während es stark basische Eigenschaften haben müßte, wenn es in die erste Gruppe gehören sollte. — Wäre das Atomgewicht 76, entsprechend dem Oxyd InO, so müßte das Element in der Tabelle zwischen As und Se stehen; sein Oxyd könnte dann jedoch nicht die Formel InO, sondern nur die Formeln In_2O_5 oder In_2O_3 haben mit sauren Eigenschaften; umgekehrt ist für ein Metall mit dem Atomgewicht 76 und einem Oxyd InO in der zweiten Gruppe, wo die Oxyde eine entsprechende Formel haben, kein Platz. — Wenn das Oxyd In_2O_3 ist, muß das Atomgewicht des Indiums 114 sein. Nun ist wirklich im System zwischen Cd = 112 und Sn = 119 ein Platz offen für ein Element mit dem Oxyd R_2O_3. Ebenso wie es hier für die Oxyde R_2O und RO angegeben ist, läßt sich auch zeigen, daß das Indium mit einem Oxyd InO_2, In_2O_5, InO_3 u. s. w. nicht in der Tabelle untergebracht werden könnte. Es bleibt also keine andere Möglichkeit, als dem Oxyd die Formel In_2O_3 und dem Element das Atomgewicht 114 zu geben.



Sehen wir nun zu, ob die Eigenschaften des Elementes und seiner Verbindungen diesem Platze entsprechen. Zwei seiner Atomanalogen sind für diesen Platz Cd und Sn. Von beiden sind die Oxyde leicht reduzierbar; dies gilt auch vom Indiumoxyd. Wenn wir die Metalle

Ag, Cd, In, Sn, Sb (7. Reihe)

hinsichtlich ihrer Eigenschaften vergleichen, so bemerken wir zunächst, daß der Schmelzpunkt des Silbers höher liegt als der des Cd; ebenso schmilzt Sb höher als Sn:

$$Ag > Cd; \quad Sn < Sb.$$

Das Indium muß daher, wenn es in diese Reihe paßt, von diesen fünf Metallen den niedrigsten Schmelzpunkt haben. Dies ist auch wirklich der Fall; sein Schmelzpunkt liegt bei 176°. — Ferner ist in der Farbe der Metalle Analogie vorhanden; Ag, Cd, Sn sind weiß, ebenso Indium. — Bezüglich des spez. Gewichts ist zu bemerken: Cd hat das spez. Gewicht 8·6, Ag 10·5; Differenz demnach 1·9. Die Differenz der spez. Gewichte von Sn und Sb ist dagegen nur klein, 7·3—6·7 = 0·6. Wenn das Indium zwischen diesen zwei Elementenpaaren steht, soll sein spez. Gewicht kleiner als das Mittel aus Cd und Sn, d. h. kleiner als $\frac{8 \cdot 6 + 7 \cdot 3}{2} = 7 \cdot 9$ sein. In der Tat ist sein spez. Gewicht 7·42.

Der Platz des Metalles verlangt, daß sein Oxyd schwach basisch sei und zwar schwächer als die Oxyde des Cd und Tl (Tl_2O_3), weil Cd nach links, Tl weiter unten im System steht (215); dagegen wird es stärker basisch sein müssen als Al_2O_3 und SnO_2. Auch diese Forderung ist erfüllt, wie sich aus folgendem ergibt: Die Oxyde des Al und Sn lösen sich vermöge ihrer schwach sauren Natur in Alkalien auf, indem sie mit letzteren bestimmte Verbindungen bilden. Die Oxyde von Cd und Tl sind dagegen in Alkalien unlöslich; sie sind ausschließlich basisch. In_2O_3 nun ist wohl löslich in Alkalien, bildet damit aber keine bestimmte Verbindung.

Endlich spricht auch das Verhalten der Indiumsalze gegen Schwefelwasserstoff für die Einführung des Elementes zwischen Cd und Sn; denn In wird ebenfalls aus saurer Lösung durch H_2S niedergeschlagen.

Voraussagung der Eigenschaften von noch unbekannten Elementen.

218. Als Mendelejeff seine Tabelle aufstellte, waren die Elemente Gallium und Germanium (5. Reihe) noch unbekannt. Aus den Eigenschaften der Atomanalogen hat er jedoch schon damals die Eigenschaften dieser Elemente vorhergesagt; dreizehn Jahre später



entdeckte Winkler ein Element mit dem Atomgewicht 72 (ein solches hatte Mendelejeff mit dem Namen Ekasilicium bezeichnet, der Entdecker nannte es Germanium); und in der Tat ergab sich eine recht genaue Übereinstimmung zwischen den wirklichen und den vorausgesagten Eigenschaften, wie die nachstehende Übersicht zeigt:

Von Mendelejeff vorhergesagte Eigenschaften des Ekasiliciums.	Von Winkler gefundene Eigenschaften des Germaniums.
1. Das Atomgewicht muß das Mittel sein aus den vier Atomanalogen Si, Sn, Zn, Se, d. i. $^1/_4(28\cdot4+118\cdot5+65\cdot4+79\cdot1)=72\cdot8$.	1. Atomgewicht 72.
2. Das spez. Gewicht, abgeleitet wie oben für In, muß 5·5 sein.	2. Spez. Gewicht 5·469 bei 20°.
3. Das Atomvolumen muß zwischen dem von Si (13) und Sn (16) liegen, aber nur wenig größer als 13 sein.	3. Atomvolumen 13·1.
4. Da es zu einer ungeraden Reihe gehört, muß es Alkylverbindungen geben können. Auf Grund von Analogien muß der Siedepunkt von $Es(C_2H_5)_4$ 160°, sein spez. Gewicht 0·96 sein.	4. Alkylverbindungen erhalten. $Ge(C_2H_5)_4$ siedet bei 160° und hat ein spez. Gewicht, das wenig kleiner ist als 1.
5. Die sauren Eigenschaften von EsO_2 müssen stärker sein als die von SnO_2.	5. Dem GeO_2 fehlen gänzlich die basischen Eigenschaften, die bei SnO_2 noch einigermaßen angetroffen werden.
6. Das spez. Gewicht von EsO_2 ist 4·7.	6. Das spez. Gewicht von GeO_2 ist 4·703 bei 18°.
7. Da die Oxyde von In und von As leicht zu reduzieren sind, muß dies auch bei EsO_2 der Fall sein.	7. GeO_2 ist leicht durch Erhitzen mit C oder in H zu Metall zu reduzieren.
8. EsS_2 wird wegen seiner Analogie mit SnS_2, vermutlich in NH_4SH löslich sein.	8. GeS_2 löst sich leicht in NH_4SH.
9. $EsCl_4$ ist flüssig, siedet unter 100° (da der Siedepunkt von $SiCl_4 = 57°$, von $SnCl_4 = 115°$ ist) und hat ein spez. Gewicht von 1·9.	9. $GeCl_4$ ist flüssig, siedet bei 86° und hat ein spez. Gewicht von 1·887.
10. Da sich K_2SnFl_6 leichter in Wasser löst als K_2SiFl_6, wird auch die Löslichkeit von K_2EsFl_6 größer sein müssen als die von K_2SiFl_6.	10. K_2SiFl_6 ist in Wasser fast unlöslich; K_2GeFl_6 löst sich in 34 Gewichtsteilen kochendem Wasser.

Anwendung des periodischen Systems zur Korrektion von Atomgewichten.

219. In der Gruppe der Platinmetalle waren früher von Berzelius und von Fremy die Atomgewichte wie folgt bestimmt: Os 199, Pt 198, Ir 197. In dieser Reihenfolge passen diese Metalle jedoch nicht in das System, denn wegen seiner Analogie mit Fe und Ru sollte Os unter diesen drei Elementen voranstehen, also von den drei genannten das kleinste Atomgewicht haben müssen. Pt dagegen, welches sich mehr an Pd anschließt, müßte das größte Atomgewicht haben. Eine sorgfältige Untersuchung von Seubert hat in der Tat gezeigt, daß dem Osmium das Atomgewicht 191, dem Iridium 193·0 und dem Platin 194·8 zukommt, welche Reihenfolge in das System paßt.

Daß die Anordnung der Elemente nach steigendem Atomgewicht auch die regelmäßige Änderung der physikalischen Eigenschaften hervortreten läßt, erkennt man am deutlichsten — wie L. Meyer angegeben hat — aus einer graphischen Darstellung, in der die Atomgewichte Abscissen, die Atomvolumina Ordinaten sind (siehe die Tafel I).

Hierbei fällt zunächst das regelmäßige Steigen und Fallen der Atomvolumina ins Auge. Beim Anfang jeder Periode hat das Atomvolumen ein Maximum, erreicht bei der großen Periode halbwegs (bei den Elementen der 8. Gruppe) ein Minimum und steigt dann wieder an. Auf den absteigenden Ästen stehen die schwer schmelzbaren, auf den aufsteigenden Ästen die spröden Elemente. Auf den aufsteigenden Ästen befinden sich ferner die gasförmigen und die leicht schmelzbaren Elemente, auf den absteigenden im Minimum die schwer und sehr schwer schmelzbaren. Auf den absteigenden Ästen im Minimum stehen die elektropositiven, auf den absteigenden die elektronegativen Elemente. Die Periodizität der physikalischen Eigenschaften tritt also auf das deutlichste hervor.

Die Berechnung des Atomvolumens ist nicht ganz frei von Unsicherheiten, da man nicht weiß, ob die zu Grunde gelegten spez. Gewichte überall vergleichbaren Zuständen der Elemente entsprechen. So spielen hier offenbar Temperatur und Aggregatzustand, auf welche sich das spez. Gewicht bezieht, eine gewisse Rolle. Jedenfalls sind diese Einflüsse bei weitaus den meisten Elementen unwesentlich.

220. Durch die Entdeckung des periodischen Systems ist eine Frage wieder mehr in den Vordergrund getreten, welche bereits uralt ist, nämlich die nach der Einheit der Materie.

Die so auffällige Abhängigkeit aller Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht deutet unabweisbar auf eine Urmaterie hin; von welcher Art diese jedoch ist, dafür fehlt vorläufig jede Andeutung. Proust wollte 1815 den Wasserstoff dafür ansehen. Er bemerkte nämlich, daß die (damals angenommenen) Atomgewichte vieler Elemente, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, ganze Zahlen sind. Spätere äußerst genaue Atomgewichtsbestimmungen, namentlich die von Stas, welche in der Absicht, diese Hypothese zu begründen, unternommen wurden, haben indessen mit Sicherheit ihre Unhaltbarkeit dargelegt.

221. Das periodische System der Elemente ist eine der wichtigsten Entdeckungen auf anorganischem Gebiete; es wird seine Bedeutung stets behalten, doch zeigt sich allmählich immer deutlicher, daß es in seiner gegenwärtigen Form die Beziehungen der Elemente untereinander in nicht mehr als erster und roher Annäherung darstellt.

In der Tat sind gewichtige Bedenken gegen das periodische System vorzubringen, der Art, daß einige, etwas voreilig, es für völlig bedeutungslos erklären. Solche Bedenken betreffen zunächst den Platz, welchen einige Elemente in dem System einnehmen, und der mit ihren Eigenschaften wenig stimmt. Dies gilt für das Kupfer und das Gold, die in ihren Oxydulverbindungen allerdings einige Analogie mit Li und Na zeigen, aber im übrigen sehr von letzteren abweichen. Dieselbe Bemerkung trifft für die Metalle der Cer-Gruppe (Ce, La, Nd, Pr u. s. w.) zu; die Analogie mit den in der gleichen Gruppe stehenden Elementen ist schwach. Zwar sind einige dieser Elemente infolge des großen Müheaufwandes, welchen ihr Studium erfordert, noch relativ wenig bekannt, doch gilt das Vorstehende auch für die besser bekannten wie das Cer. Wenn diese Elemente sich als Komplexe von mehreren erweisen würden (was nicht unwahrscheinlich ist), ist es sehr fraglich, ob für Elemente mit annähernd den Eigenschaften, wie wir sie zur Zeit von La, Nd, Pr u. s. w. kennen, im System Platz sein wird; es sei dann, daß man mehr als ein Element auf einen Platz stellen will, wie vorgeschlagen wurde.

Die Unmöglichkeit, alle Elemente im System unterzubringen, erhebt sich namentlich im Hinblick auf das Tellur. Vermöge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften gehört dieses offenbar in die Schwefelgruppe und würde in diese auch hineinpassen, wenn sein Atomgewicht ca. 125 oder wenigstens kleiner als das des Jods wäre (126·85). Wiederholte und genaue Untersuchungen haben aber das Atomgewicht auf 127·6 bestimmt.

Lithium

222. kommt in der Natur nicht im freien Zustande vor, im gebundenen ist es jedoch sehr verbreitet, doch immer nur in kleinen Mengen anzutreffen. In vielen Mineralwässern ist es enthalten. Es findet sich namentlich in dem Silicat Lepidolith oder Lithionglimmer, ferner als Phosphat im Triphyllin und mit Al, Na, und Fl zusammen im Amblygonit. Endlich begegnet man dem Lithium auch in der Asche einiger Pflanzen, wie des Tabaks, ein Zeichen, daß es auch in der Ackererde vorhanden ist. Durch das Spektroskop läßt es sich in sehr vielen Mineralien nachweisen.

Aus dem Lepidolith kann das Lithium mittels des folgenden einfachen Verfahrens gewonnen werden. Das Mineral wird geschmolzen und dann in diesem Zustande in kaltes Wasser getaucht; es wird dadurch sehr spröde und kann nun durch Salzsäure zersetzt werden. Man kocht die feingepulverte Masse mit Salzsäure und fällt aus der erhaltenen Lösung (nach dem Abfiltrieren von der Kieselsäure) mittels Soda die Metalle Ca, Al, Mg u. s. w.; hierbei bleiben Lithium und die andern Alkalimetalle gelöst. Durch Eindampfen erhält man nun eine Salzmasse, aus der durch Alkohol nur das Chlorlithium extrahiert wird, während die darin wenig löslichen Chloride des Natriums und Kaliums zurückbleiben.

Lithium-Metall wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids erhalten. Es ist der leichteste aller festen Stoffe; sein spez. Gewicht beträgt nur 0·59, so daß es auf Petroleum schwimmt; es ist silberweiß, läuft aber in feuchter Luft sehr schnell an. Schmelzpunkt 180°. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensiv weißem Lichte zu Oxyd; bei gewöhnlicher Temperatur ist es nicht so oxydabel wie Natrium und Kalium. Auf Wasser geworfen, zersetzt es dies unter Wasserstoffentwicklung; aber die Wärmeentwicklung reicht nicht hin, um das Metall zu schmelzen.

Lithiumoxyd Li_2O und -hydroxyd LiOH. Ersteres wird durch starkes Erhitzen des Nitrats erhalten. In Wasser löst es sich langsam unter Bildung von Hydroxyd. Letzteres ist eine weiße kristallinische Masse, dem NaOH ähnlich; es löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion.

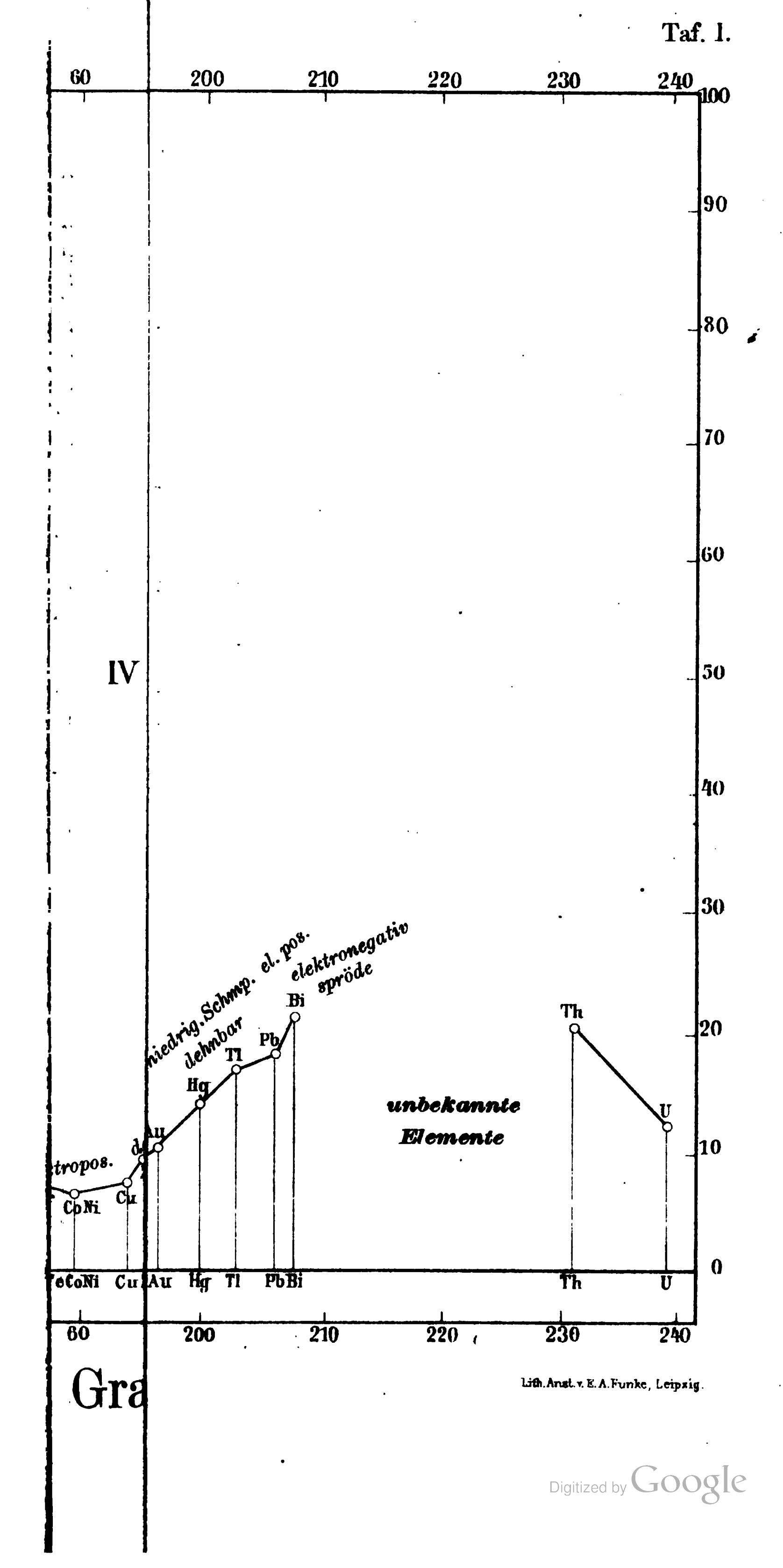
Lithiumchlorid LiCl kristallisiert wasserfrei in regulären Oktaëdern; unterhalb 0° jedoch mit 2 Mol. Kristallwasser. In Wasser löst es sich sehr leicht und zerfließt an feuchter Luft.

Lithiumkarbonat Li_2CO_3 ist im Gegensatz zu den Karbonaten der andern Alkalien in Wasser schwer löslich (in 100 Gewichtsteilen Wasser von 13° 0·769 Gewichtsteile); es kann daher aus der konzentrierten Lösung des Chlorids durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden.

Lithiumphosphat Li_3PO_4 ist ebenfalls in Wasser schwer löslich (1 Gewichtsteil in 2539 Gewichtsteilen Wasser), während die Phosphate der übrigen Alkalien leicht löslich sind. Die Bildung dieses Salzes dient als Reaktion auf Lithium. Das Lithiumspektrum besteht aus zwei roten Streifen, von denen namentlich der eine deutlich zu erkennen ist.

Natrium

223. kommt in der Natur in ungeheuren Mengen und sehr verbreitet vor. Es bildet einen Bestandteil zahlloser Silikate und gelangt durch deren Verwitterung in die Ackererde, von da in den Pflanzenkörper und schließlich auch in den tierischen Organismus. Das Nitrat ist als Chilisalpeter, das Chlorid als Steinsalz, das Karbonat als Soda bekannt; ein Natrium-Aluminiumfluorid ist der in Grönland vorkommende Kryolith (Eisstein). Kochsalz NaCl bildet die Hauptmenge vom Salzgehalt des Meerwassers. Einige


IV
tropos.
niedrig. Schmp. el. pos.
dehnbar
elektronegativ
spröde
unbekannte
Elemente
Fe Co Ni Cu Au Hg Tl Pb Bi Th U
Gra
Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

Gewässer, wie das Tote Meer in Palästina und der Salt Lake in den Vereinigten Staaten von Amerika, sind fast gesättigte Kochsalzlösungen.

Das Metall wurde zuerst im Jahre 1807 von Davy durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumhydroxyd gewonnen. Gay-Lussac und Thénard erhielten es, indem sie NaOH mit Eisenpulver zur Weißglut erhitzten. Die erstgenannte Methode wird gegenwärtig, wo elektrischer Strom ziemlich billig erzeugt werden kann, für die technische Darstellung angewandt.

Das Metall ist silberweiß, schmilzt bei 95·6° und kocht bei 900°, indem es sich in einen farblosen Dampf verwandelt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich, so daß es leicht mit dem Messer zerschnitten werden kann; auch kann man es leicht durch eine enge Öffnung hindurchpressen und so in Drahtform erhalten. Es hat bei 13·5° das spez. Gewicht 0·9735.

Das Natriummolekül enthält nur ein Atom, wie durch Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung in Zinn bewiesen worden ist. Viele andere Metalle haben dieselbe Eigenschaft.

In feuchter Luft läuft die blanke Metalloberfläche eines frisch durchschnittenen Stückes schnell an. In Luft, die durch P_2O_5 getrocknet ist, behält es jedoch tagelang seinen Metallglanz. Es kann an der Luft geschmolzen und sogar noch höher erhitzt werden, ohne sich zu entzünden. Letzteres tritt erst bei starkem Erhitzen ein; es verbrennt dann mit sehr intensiv gelbem Lichte (namentlich in einer Sauerstoffatmosphäre). Wenn es auf Wasser geworfen wird, entwickelt sich Wasserstoff und zugleich entsteht NaOH; hält man es dabei an einer Stelle fest (z. B. indem man es auf ein Stück Filtrierpapier, das auf dem Wasser schwimmt, oder auf Eis legt), so entzündet sich der Wasserstoff durch die Lokalisierung der Wärmeentwicklung.

Das Natrium findet vielfache Verwendung; es wird wegen seines starken Reduktionsvermögens oft benutzt, um aus Oxyden die Elemente abzuscheiden. In der organischen Chemie wird es ebenfalls häufig zu verschiedenen Zwecken verwendet.

Oxyde und Hydroxyde des Natriums.

224. Durch Verbrennen von Natrium in trocknem Sauerstoff entsteht ein Gemisch von zwei Oxyden, Na_2O und Na_2O_2. Ersteres wird auch durch Erhitzen von NaOH mit Natrium erhalten. Es bildet eine graue Masse, die sich in Wasser unter heftiger Wärmeentwicklung zu NaOH löst.

Das Superoxyd Na_2O_2 wird erhalten, indem man Natrium im Sauerstoffstrom erhitzt, bis es nichts mehr aufnimmt. Mit Wasser bildet es ein Hydrat $Na_2O_2 + 8H_2O$. Da es mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd liefert und ein energisches Oxydationsmittel ist, wird es technisch bereitet. Auch zur Herstellung medizinischer Seifen wird es neuerdings verwendet.

Natriumhydroxyd NaOH entsteht — unter Abscheidung von Natrium —, wenn Wasserstoff über Na_2O geleitet wird. Die gewöhnliche Darstellung des Ätznatrons besteht in der Umsetzung von Soda mit Ätzkalk:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3, \text{ oder in Ionen}$$

$$2Na^{\cdot} + CO_3'' + Ca^{\cdot\cdot} + 2OH' = 2(Na^{\cdot} + OH') + CaCO_3.$$

Da das Löslichkeitsprodukt (73) von $CaCO_3$ sehr klein ist, müssen sich die $Ca^{\cdot\cdot}$- und CO_3''-Ionen verbinden und $CaCO_3$ fällt aus. Um die Zersetzung von Na_2CO_3 vollständig zu machen, setzt man einen kleinen Überschuß von Kalkhydrat zu. Gleichwohl enthält die Lösung keine beträchtliche Menge von $Ca(OH)_2$. Der Grund ist klar: die Lösung enthält eine große Anzahl von OH-Ionen; daher kann die Anzahl der Ca-Ionen nur sehr klein sein, denn der Wert des Löslichkeitsproduktes wird schon bei sehr kleiner Konzentration der letzteren erreicht.

Durch Eindampfen erhält man das Hydroxyd, welches häufig in Stangenform gegossen in den Handel gelangt. Über seine Reinigung siehe 228. Es ist eine strahlig kristallinische Masse und sehr hygroskopisch; in Wasser löst es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. NaOH ist eine sehr starke Base, die für zahlreiche Zwecke technisch verwendet wird, unter anderm für die Seifenfabrikation.

Salze des Natriums.

225. Die Natriumsalze sind von großer technischer Wichtigkeit; viele werden in enormen Mengen dargestellt. Das Ausgangsmaterial hierfür ist gewöhnlich das Kochsalz.

Chlornatrium, NaCl, Kochsalz, wird als Steinsalz in mächtigen Lagern angetroffen, z. B. in Staßfurt, bei Wieliczka in Galizien, bei Reichenhall, und dort bergmännisch abgebaut.

Beträchtliche Mengen werden aus Meerwasser und aus dem Sole genannten Wasser der Salzquellen gewonnen. Um Kochsalz aus dem Meerwasser abzuscheiden, läßt man letzteres in warmen Ländern (z. B. an den Küsten des Mittelmeeres) in flache Bassins von sehr großer Oberfläche eintreten (Salzgärten). In diesen verdampft das

Wasser durch die Sonnenwärme, und es kristallisiert zunächst fast reines Kochsalz aus. Später scheiden sich auch die andern Salze des Meerwassers ab, deren Gewinnung ebenfalls fabrikmäßig betrieben wird. In Ländern mit kaltem Klima (am Weißen Meer z. B.) läßt man das Meerwasser in flachen Bassins gefrieren. Hierbei scheidet sich nur Eis ab, welches kein Salz enthält, so daß die übrig bleibende Flüssigkeit auf diese Weise konzentriert wird.

In den Ländern der gemäßigten Zone konzentriert man Sole in den Salinen (Salzsudwerken), indem man sie zunächst gradiert, d. h. in sehr feiner Verteilung der Verdunstung aussetzt. Man erreicht

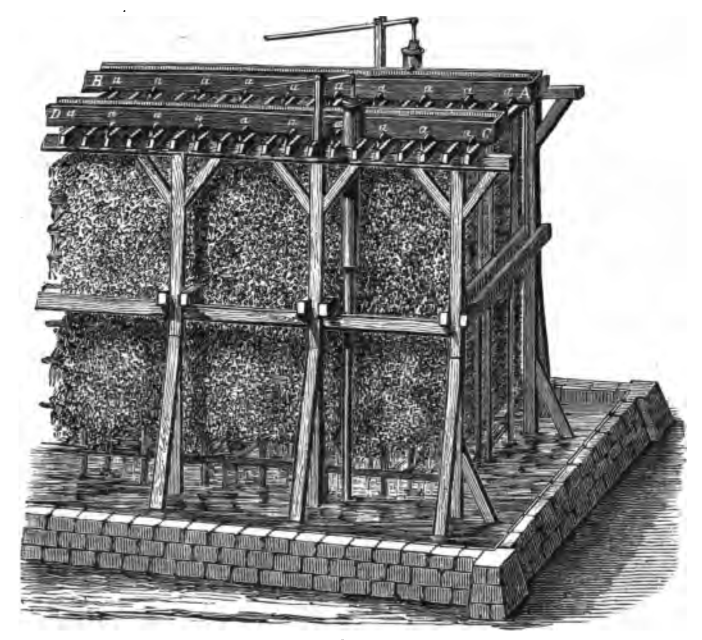


Fig. 57. Gradierhaus.

dies mit Hülfe von Gradierhäusern (Fig. 57). Diese bestehen hauptsächlich aus einem hausartig aufgeschichteten Haufen von Reisigbündeln, auf dem sich oben in der Längsrichtung eine Laufrinne, in welche die Sole durch ein Pumpwerk geleitet wird, mit kleinen Öffnungen befindet; die Sole verteilt sich beim Herabtropfen an den Dornenwänden sehr fein, das Wasser verdunstet und die fremden Bestandteile (Dornstein) setzen sich an den Dornen ab. Unten sammelt sich eine sehr konzentrierte Salzlösung an.

Aus dieser konzentrierten Salzlösung wird das Salz selbst durch Einkochen (Salzsieden) gewonnen. Das Kochsalz ist in

kaltem Wasser fast ebenso löslich wie in heißem; beim Abkühlen der Lösungen kristallisiert es daher nicht aus, sondern scheidet sich in dem Maße, wie die gesättigte Salzlösung verdampft, schon in der Siedehitze ab. Das durch diese erste Kristallisation gewonnene Salz ist natürlich noch nicht völlig rein; es enthält kleine Mengen von Magnesiumchlorid und ist dadurch hygroskopisch. Um es zu reinigen, wird es aufs neue in Wasser gelöst und abermals durch Eindampfen zur Abscheidung gebracht.

Chemisch reines Chlornatrium erhält man, indem man in eine gesättigte Kochsalzlösung Chlorwasserstoff einleitet oder derselben konzentrierte Salzsäure zusetzt. Das Chlornatrium wird dadurch ausgefällt, weil es in Salzsäure viel weniger löslich ist als in Wasser (**205**).

Das Kochsalz kristallisiert in Würfeln; bei langsamem Verdunsten der Lösung entstehen die bekannten hohlen vierseitigen Pyramiden (Fig. 58). Es hat das spez. Gewicht 2·16 und schmilzt bei 776°. 100 Gewichtsteile Wasser lösen 36 Gewichtsteile NaCl bei 0°, 39 Teile bei 100°; eine gesättigte Lösung enthält ca. 26% Salz. Die Kristalle schließen häufig Mutterlauge ein; daher rührt es, daß sie beim Erhitzen mit knisterndem Geräusch auseinanderspringen (decrepitieren). Bei Abkühlen unter — 10° scheiden sich aus einer gesättigten Lösung Kristalle von der Zusammensetzung $NaCl + H_2O$ ab, die bei 0° ihr Wasser verlieren. Chemisch reines Chlornatrium ist nicht hygroskopisch. In absolutem Alkohol ist das Kochsalz unlöslich.

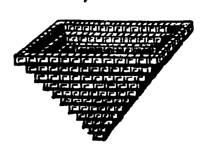


Fig. 58. Kochsalzkristalle.

Bromnatrium NaBr und Jodnatrium NaJ sind in Wasser leichter löslich als NaCl. Aus heißen Lösungen kristallisieren sie wasserfrei in Würfeln, unterhalb 30° in monoklinen Kristallen mit 2 Mol. H_2O. NaBr ist schwer, NaJ leicht in Alkokol löslich.

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ wird in der Photographie verwendet, ferner als Antichlor (**81**) und um Jod zu titrieren (**93**). Es schmilzt bei 45° in seinem Kristallwasser und bildet sehr leicht übersättigte Lösungen.

Natriumsulfat $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — *sal mirabile Glauberi*, Glaubersalz, nach seinem Entdecker genannt — kann auf verschiedene Weise gewonnen werden: 1) durch Erhitzen von Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure; 2) indem man über erhitztes Kochsalz ein Gemisch von Luft, SO_2 und Wasserdampf leitet (Methode von HARGREAVES):

$$2\,NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl;$$

3) durch doppelte Umsetzung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium bei niederer Temperatur (Winterkälte):

$$MgSO_4 + 2\,NaCl = MgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Dieser Prozeß wird in Staßfurt ausgeführt, wo große Mengen $MgSO_4$ vorkommen.

Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das Glaubersalz mit 10 Mol. H_2O; oberhalb 33° geht es in ein Gemenge von Wasser und wasserfreiem Salz über; unterhalb 33° entsteht wieder $Na_2SO_4\,10\,aq$; das System

$$Na_2SO_4,\ 10\,aq \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10\,H_2O$$

hat daher bei 33° seinen Übergangspunkt. In Zusammenhang damit steht, daß die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser bei 33° sich plötzlich ändert, nämlich von stark zunehmend bei steigender Temperatur in schwach abnehmend übergeht.

Auch das Glaubersalz bildet leicht übersättigte Lösungen; die bei 33° gesättigte Lösung kann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt werden, ohne daß sich etwas abscheidet, wenn man sorgfältig darauf achtet, daß sie mit keinem Kriställchen des Salzes in Berührung kommt (weiteres siehe **237**).

Wenn ein Kristall von Glaubersalz an der Luft liegt, verwittert er, d. h. er gibt Wasserdampf ab und wird weiß, kreideartig, während er anfangs durchsichtig, wasserhell war. Offenbar tritt Verwitterung dann ein, wenn die Dampfspannung des Kristallwassers im Durchschnitt größer ist als diejenige des Wasserdampfes der Luft. Wenn das Umgekehrte der Fall ist, und der Kristall Wasserdampf aus der Luft an sich zieht, so sagt man, daß er zerfließt.

Man hat jedoch gefunden, daß ein ganz intakter Glaubersalzkristall nicht verwittert, daß die Verwitterung jedoch, wenn sie einmal begonnen hat, sich über den ganzen Kristall ausdehnt. Die Phasenregel gibt eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung. Wir haben in dem Glaubersalz zwei Substanzen Na_2SO_4 und H_2O; in dem Falle, daß ein völlig unverwitterter Kristall der Luft ausgesetzt ist, haben wir also nur zwei Phasen, $Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$ und H_2O (Feuchtigkeit der Luft). Entsprechend der Gleichung $P + F = B + 2$ (71) besitzt dieses System zwei Freiheitsgrade; die Spannung des Wasserdampfes und die Temperatur können also beide willkürlich gewählt werden (innerhalb gewisser Grenzen). Wenn dagegen ein wenig verwittertes Salz zugegen ist, haben wir drei Phasen; dann gibt es nur einen Freiheitsgrad, oder mit andern Worten, jeder Temperatur entspricht nur eine Dampfspannung und jeder Dampfspannung nur eine Temperatur.

Glaubersalz wird in der Medizin angewendet; in der Technik wird es hauptsächlich für die Sodafabrikation gebraucht.

Natriumnitrat $NaNO_3$, nach seinem massenhaften Vorkommen

in Chile Chilisalpeter genannt, kristallisiert in Rhomboëdern und schmilzt bei 318°. Es ist etwas hygroskopisch. Es wird in großen Mengen als Kunstdünger verwendet, ferner zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter.

Natriumnitrit $NaNO_2$ wird durch Erhitzen des Nitrats, am besten unter Zusatz von Blei oder Eisen, als Reduktionsmittel erhalten (**126**). Es ist in Wasser sehr löslich und wird in großem Maßstabe in der Technik der Anilinfarbstoffe verwendet.

Natriumphosphate. Trinatriumphosphat $Na_3PO_4 + 12H_2O$ ist in wäßriger Lösung größtenteils in NaOH und das sekundäre Salz gespalten; denn die Lösung reagiert stark alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Das gewöhnliche „phosphorsaure Natrium" ist das Dinatriumphosphat Na_2HPO_4, welches sich aus seiner wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Mol. H_2O in großen schnell verwitternden Kristallen abscheidet. 100 Gewichtsteile Wasser lösen bei 20° 9·3, bei 30° 24·1 Gewichtsteile des Salzes. Er reagiert schwach alkalisch. Durch Einleiten von Kohlensäure erhält man eine Flüssigkeit von amphoterer Reaktion, welche sowohl blaues Lackmuspapier rot, wie rotes blau färbt. — Mononatriumphosphat $NaH_2PO_4 + H_2O$ reagiert sauer. Durch Erhitzen wird es in Metaphosphat übergeführt.

226. Natriumkarbonat $Na_2CO_3 + 10H_2O$, Soda, ist neben dem Kochsalz das wichtigste Natriumsalz und wird technisch in ungeheuren Mengen dargestellt. In der Natur kommt es in Ägypten, in Nord- und Südamerika, am Kaspischen Meer u. s. w. vor; auch in der Asche vieler Seepflanzen ist es enthalten.

Für die Sodafabrikation sind drei Methoden in Gebrauch.

1. Der Leblanc-Sodaprozeß.

Dieser besteht aus drei Teilen. Zuerst wird Kochsalz mit starker Schwefelsäure (Kammersäure) erwärmt, wodurch Salzsäure und Natriumsulfat entstehen:

$$2NaCl + H_2SO_4 = NaCl + NaHSO_4 + HCl;$$
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Im zweiten Abschnitt des Prozesses wird Natriumsulfat mit Kohle und Kalkstein erhitzt; dabei treten die folgenden Reaktionen ein:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2;$$
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Der dritte Teil des Sodaprozesses besteht darin, daß man die zuletzt erhaltene Masse mit Wasser auslaugt, wodurch das Natriumkarbonat gelöst wird. Aus dieser Lösung gewinnt man es durch Kristallisation.

2. Der Ammoniaksodaprozeß von Solvay.

Dieser Prozeß, welcher anfänglich auf viele technische Schwierigkeiten stieß, ist jetzt so sehr vervollkommnet worden, daß er den von Leblanc zu verdrängen droht; wenigstens in Deutschland wird fast alle Soda nach dem Solvay-Prozeß gewonnen. In chemischer Hinsicht ist er sehr einfach. In eine kalte konzentrierte Kochsalzlösung wird unter Druck abwechselnd Ammoniak und Kohlendioxyd eingeleitet. Dabei tritt folgende Reaktion ein:

$$NaCl + (NH_4)HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das so entstehende saure Natriumkarbonat (gewöhnlich Bikarbonat genannt) scheidet sich hierbei ab, da es in der kalten konzentrierten Salmiaklösung sich sehr schwer löst. Es wird durch Erhitzen in Na_2CO_3, H_2O und CO_2 zerlegt, welches letztere in den Betrieb zurückkehrt. Die Salmiaklösung wird mit Kalk oder Magnesia destilliert, wodurch das Ammoniak zurückgewonnen wird. Einziges Abfallprodukt ist daher Chlorcalcium oder Chlormagnesium, welche man in verschiedener Weise auf Salzsäure oder Chlor verarbeitet. Das Chlormagnesium z. B. liefert beim Erhitzen in einem Luftstrom Chlor und geht dabei in Magnesiumoxyd über, welches wiederum für die Zersetzung der Salmiaklösung benutzt werden kann.

3. Sodafabrikation durch Elektrolyse.

Dieselbe beruht darauf, daß eine wäßrige Kochsalzlösung bei der Elektrolyse an der Anode Chlor, an der Kathode Wasserstoff und NaOH liefert, letzteres infolge der Zersetzung des Wassers durch primär gebildetes Natrium. Die Anode wird aus Retortengraphit hergestellt, weil dieser gegen die Wirkung des nascenten Chlors recht widerstandsfähig ist, die Kathode ist von Eisen. (Nimmt man statt des letzteren Quecksilber, so bildet sich Natriumamalgam, aus welchem durch Destillation das Quecksilber zurückgewonnen werden kann.) Man erhält hierbei also zunächst Natriumhydroxyd; es wird durch Einleiten von CO_2 in Karbonat verwandelt.

Der scheinbar so einfache Prozeß der Elektrolyse einer Kochsalzlösung, wie er durch die Gleichungen:

$$NaCl = Na + Cl \quad \text{und} \quad Na + H_2O = NaOH + H$$

gewöhnlich ausgedrückt wird, ist in Wirklichkeit ziemlich kompliziert. Das entstandene NaOH wird als Elektrolyt zum Teil selbst in Na und OH zerlegt. Das Natrium liefert natürlich sogleich wieder NaOH, vermehrt jedoch die Alkalität nicht, da es bereits vorher als Ätzalkali vorhanden war. Der praktische Erfolg ist daher eine Wasserzersetzung und es geht die letzterer entsprechende Strommenge ungenutzt verloren. Ferner wirken die Produkte der Elektrolyse, NaOH und Cl, unter Bildung von NaClO chemisch direkt aufeinander ein. Das Hypochlorit verteilt sich in der Flüssigkeit und kann auf dreierlei

Weise durch den Strom verändert werden. Durch direkte Elektrolyse wird es, wie jedes Salz einer Sauerstoffsäure, unter Knallgasentwicklung in Base und Säure gespalten; ferner kann es an der Kathode zu NaCl reduziert und drittens an der Anode zu Natriumchlorat oxydiert werden. Dieses letztere kann jedoch seinerseits wieder elektrolysiert oder reduziert werden.

Natriumkarbonat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Kristallwasser in großen, wasserhellen, monoklinen Kristallen, welche jedoch bald verwittern. Es schmilzt bei 60° in seinem Kristallwasser; bei weiterem Erwärmen scheidet sich das Hydrat $Na_2CO_3 + 2H_2O$ ab; dasselbe verliert in trockner Luft 1 Mol. H_2O und bei 100° sein ganzes Kristallwasser. Bei 30—50° kristallisieren aus der wäßrigen Lösung rhombische Prismen von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 7H_2O$ aus. 100 Gewichtsteile Wasser lösen bei 0° 6·97 Gewichtsteile, bei 38° 51·67 Gewichtsteile des wasserfreien Salzes. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Soda wird technisch in großem Maßstabe in der Seifen- und Glasfabrikation gebraucht.

Saures Natriumkarbonat. $NaHCO_3$ Natriumkarbonat wird beim Solvay-Prozeß als primäres Produkt gewonnen. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10—11 Gewichtsteilen Wasser und reagiert alkalisch. Bereits bei gelindem Erwärmen zerfällt es in CO_2, H_2O und Na_2CO_3; diese Zersetzung erfolgt schon beim Erwärmen der wäßrigen Lösung; und sogar, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom durch die konzentrierte Lösung leitet, geht CO_2 mit fort.

Natriumsilikat. Natriumwasserglas wird dargestellt, indem man Sand mit Glaubersalz und Kohle zusammenschmilzt. Es bildet eine glasige Masse, welche von kochendem Wasser gelöst wird. Die konzentrierte Lösung hat leimartige Konsistenz. Es wird in der Kattundruckerei gebraucht, ferner zum Imprägnieren von brennbaren Gegenständen, wie Theaterdekorationen und anderm, um deren Entzündlichkeit zu beseitigen; auch dient es zum „Füllen" von Seifen u. s. f.

Die Sulfide des Natriums entsprechen denen des Kaliums und werden auf die gleiche Weise bereitet; siehe **231**.

Natriumborat siehe bei Borax **283**.

Kalium.

227. Verbindungen des Kaliums kommen in der Natur sehr zahlreich vor, aber nicht in so großer Anzahl wie die des Natriums. Es findet sich vornehmlich in Silikaten, besonders im Feldspat und Glimmer. Aus diesen gelangt es durch Verwitterung in die

Ackererde und wird von den Pflanzen aufgenommen, für deren Gedeihen Kaliumverbindungen unentbehrlich sind, weshalb sie auch dem Boden künstlich zugefügt werden. Auch im Seewasser kommen Kaliumsalze vor; die größte Quelle für solche bilden jedoch die Staßfurter „Abraumsalze“ (**44**), meist Doppelsalze von Kalium und Magnesium, wie Carnallit $MgCl_2$, KCl, 6aq, Kainit K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$ u.a. Kalium ist zuerst von Davy durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali erhalten worden. Eine technische Darstellungsmethode besteht im Glühen einer Mischung von kohlensaurem Kali mit feinverteiltem Kohlenstoff, welche man am besten durch Verkohlen von Weinstein (saurem weinsaurem Kali) bereitet. Die Gewinnung des Metalles ist also derjenigen des Natriums analog; bei der Darstellung des Kaliums kann jedoch unter gewissen Umständen Kohlenoxydkalium entstehen, welches beim Liegen an der Luft explosive Eigenschaften annimmt.

Das Kalium besitzt silberweißen Metallglanz, ist bei gewöhnlicher Temperatur fast wachsweich und hat bei 13° das spez. Gewicht 0·875. Es schmilzt bei 62·5°, siedet bei ca. 720° und verwandelt sich dabei in einen grünen Dampf. Die glänzende Oberfläche des Metalles wird an der Luft sofort matt; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensiv violettem Lichte. Wasser zersetzt es mit großer Heftigkeit; die hierbei entstehende Wärme genügt, um den sich entwickelnden Wasserstoff zu entzünden, wobei das Stückchen Kalium auf dem Wasserspiegel sich rasch bewegt

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

228. Kaliumoxyd K_2O entsteht durch Oxydation von dünnen Scheiben Kalium in trockner Luft oder durch Erhitzen des Peroxyds mit Kalium. Es bildet eine weiße Masse, die sich mit Wasser unter heftiger Wärmeentwicklung zum Hydroxyd vereinigt.

Kaliumperoxyd KO_2 entsteht neben K_2O beim Verbrennen von Kalium an der Luft. Es besitzt dunkelgelbe Farbe. In Wasser gebracht liefert es KOH, H_2O_2 und freien Sauerstoff.

Kaliumhydroxyd KOH entsteht durch Einwirkung von Kalium auf Wasser und wird gewöhnlich auf die gleiche Weise wie NaOH bereitet, nämlich durch Behandeln von Kaliumkarbonatlösung mit Kalkmilch. Es wird auch wohl durch Erhitzen von Kalisalpeter mit Kupferpulver gewonnen, wobei Kupferoxyd und K_2O entstehen; beim Eintragen in Wasser entsteht KOH, welches vom CuO durch Filtration getrennt wird. Es kommt in Stangenform in den Handel.

Das Handelsprodukt, meist nach ersterer Methode erhalten, enthält gewöhnlich (neben Karbonat, welches langsam aus KOH an

der Luft entsteht) ein wenig Sulfat, Chlorid u. s. w. Hiervon befreit man es, indem man das Kali in starkem Alkohol löst, welcher die genannten Salze nicht löst. Man filtriert und dampft die alkoholische Lösung in einer silbernen Schale ein. Auf die gleiche Weise wird auch das Ätznatron gereinigt.

Das Kaliumhydroxyd gehört zu den stärksten Basen. In festem Zustande zieht es begierig Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft an und zerfließt schließlich zu einer konzentrierten Lösung von K_2CO_3, während NaOH dabei in eine feste weiße Masse von Na_2CO_3 übergeht. Deshalb ist Ätzkali ein viel geeigneteres Absorptionsmittel für CO_2 bei Analysen als Natron, da bei Benutzung des letzteren die Apparate sich leicht verstopfen.

Kaliumhydroxyd wird besonders für die Fabrikation von weichen Seifen (grünen oder Schmierseifen) verwendet.

Kaliumsalze.

229. Chlorkalium KCl kommt bei Staßfurt als Mineral Sylvin vor. Das Salz kristallisiert in Würfeln und schmilzt bei 730°. Es ist bei hoher Temperatur leicht flüchtig. 100 Gewichtsteile Wasser lösen bei 0° 25·5 Gewichtsteile, bei 100° 57 Gewichtsteile des Salzes. Wie NaCl wird KCl aus der gesättigten wäßrigen Lösung durch Salzsäure niedergeschlagen. Mit vielen Salzen vereinigt es sich zu Doppelsalzen.

Bromkalium. KBr findet therapeutische Verwendung; es wird dargestellt durch Zusammengeben von Brom und Kalilauge, wobei Bromid und Bromat (je nach den Bedingungen auch Hypobromit) entstehen; das Bromat reduziert man durch Erhitzen der Salzmasse mit Kohlenpulver. Es kristallisiert in Würfeln und löst sich in Wasser leicht auf.

Jodkalium KJ, welches ebenfalls in der Medizin verwendet wird, kann wie das Bromid bereitet werden, ferner auch so, daß man Jod und Eisenfeile unter Wasser zusammenbringt; es entsteht dann eine Lösung von Fe_3J_8; hierzu setzt man Pottaschelösung, wodurch Fe_3O_4 ausfällt, CO_2 entweicht und KJ in Lösung geht. Durch Filtrieren und Eindampfen wird das Salz gewonnen. Es kristallisiert in Würfeln und ist in Wasser sehr löslich; bei 0° löst 1 Teil Wasser 1·278 Gewichtsteile KJ auf. Dem Licht und der Luft ausgesetzt werden die Kristalle durch Jodabscheidung allmählich gelb.

Im **46** wurde erwähnt, daß Jod, obgleich in Wasser selbst nur wenig löslich, sich erheblich auflöst, wenn das Wasser Kaliumjodid enthält. Wahrscheinlich wird das Jod gebunden, derart, daß die

Lösung J_3'-Ionen enthält. Daß das Jod eine Verbindung eingegangen ist, kann man daraus schließen, daß Schwefelkohlenstoff, welcher einer wäßrigen Jodlösung beim Schütteln damit fast alles Jod zu entziehen vermag, einer Auflösung von Jod in verdünnter KJ-Lösung nur wenig Jod entzieht. Gleichwohl verhält sich eine Lösung von Jod in wäßrigem Jodkalium in mancher Hinsicht so, wie wenn alles Jod im freien Zustande zugegen wäre, z. B. bei der Titration mit Thiosulfat. Man muß daher ein Gleichgewicht

$$J_3' \rightleftarrows J' + J_2$$

annehmen. Wenn man das freie Jod wegnimmt, wird das Gleichgewicht gestört, eine neue Menge J_3' muß sich also spalten u. s. f., bis alles Jod verschwunden ist.

Fluorkalium KFl besitzt eine merkwürdige Eigenschaft, welche bei den übrigen Halogenverbindungen des Kaliums in ihrem Verhalten entsprechenden Säuren gegenüber fehlt; es vereinigt sich nämlich begierig mit HFl zu KFl·HFl.

Cyankalium KCN (auch wohl KCy geschrieben) wird im großen durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche dargestellt:

$$K_4FeCy_6 + K_2CO_3 = 5\,CNK + KCNO + CO_2 + Fe,$$

wobei das freiwerdende Eisen das Kaliumcyanat zu KCN reduziert.

Es ist in Wasser sehr leicht und mit stark alkalischer Reaktion löslich. Wegen seiner großen Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, wird es in der Galvanoplastik verwendet; es dient ferner zum Extrahieren von Gold aus Erzen (**248**).

Chlorsaures Kali $KClO_3$ kann dargestellt werden, indem man Chlor in eine heiße Lösung von Ätzkali leitet (**56**); es wird jetzt aber fast ausschließlich durch Elektrolyse einer heißen Kochsalzlösung bereitet, wodurch zunächst Natriumchlorat entsteht, welches mittels Chlorkalium in das Kaliumsalz umgesetzt wird. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß Natriumchlorat in Wasser viel löslicher ist als Kaliumchlorat und deshalb in Lösung bleibt, während die Abscheidung des Kaliumsalzes während der Elektrolyse störend auf den Betrieb einwirkt.

Chlorsaures Kali ist ein schön kristallisiertes Salz, welches zur Gewinnung von Sauerstoff (**9**) benutzt wird; ferner wird es in der Zündholzfabrikation, zur Herstellung von Feuerwerksmischungen und in der Medizin als Antiseptikum in der Form von Gurgel- und Mundwässern verwendet. Beim Erhitzen gibt es Sauerstoff ab, während zugleich ein Teil des Salzes in Kaliumperchlorat $KClO_4$ übergeht.

Letzteres ist in Wasser schwer löslich. Es wird zuweilen im rohen Chilisalpeter angetroffen, welcher dann zum Düngen mancher Kulturpflanzen untauglich ist, weil das überchlorsaure Kali schädlich auf dieselben wirkt.

Kaliumsulfat K_2SO_4 wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkalium gewonnen; es kristallisiert in schönen, glänzenden, rhombischen Prismen und löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (1 Teil in 10 Gewichtsteilen H_2O bei gewöhnlicher Temperatur). Es dient vornehmlich zur Darstellung von K_2CO_3 nach der Methode von Leblanc. Saures Kaliumsulfat $KHSO_4$ ist in Wasser sehr leicht löslich; es schmilzt bei 200° und verliert dabei Wasser, wodurch es in Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ übergeht. Letzteres wird durch weiteres Erhitzen in K_2SO_4 und SO_3 zerlegt.

Kaliumnitrat KNO_3 ist in der Natur sehr verbreitet, — obschon meist nur in geringen Mengen anzutreffen — da es ganz allgemein da entsteht, wo stickstoffhaltige organische Stoffe in Berührung mit Kaliumverbindungen verwesen. Darauf beruht eine künstliche Darstellungsweise des Salpeters.

Man vermengt in sogenannten Salpeterplantagen Mist, Tierabfälle u. s. w. mit Holzasche (welche K_2CO_3 enthält) und Kalk und wirft aus diesem Gemenge lose Haufen auf, welche öfters umgewendet werden, um die Berührung mit der Luft zu befördern. Eine gewisse Bakterienart, Bacterium nitrificans, überträgt den Sauerstoff der Luft auf die Stickstoffverbindungen der organischen Materie und oxydiert dieselben zu Salpetersäure, welche mit den anwesenden Basen Nitrate bildet. Nach zwei bis drei Jahren werden die Haufen mit Wasser ausgelaugt und der Lösung wird Pottasche zugesetzt, wodurch Calcium- und Magnesiumnitrat in KNO_3 umgewandelt werden, während $CaCO_3$ und $MgCO_3$ niederfallen. Zum Schlusse wird der Salpeter durch Kristallisation gereinigt.

Eine andere Darstellung des Kalisalpeters beruht auf doppelter Umsetzung von Chilisalpeter $NaNO_3$ mit KCl, welches in Staßfurt in großen Mengen gewonnen wird:

$$KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl.$$

Zu diesem Zwecke werden heißgesättigte Lösungen der beiden Salze vermischt; da NaCl bei Siedehitze viel weniger löslich ist als KNO_3, kristallisiert es beim Eindampfen zunächst aus. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert jedoch der Kalisalpeter aus, welcher von kaltem Wasser viel weniger gelöst wird als NaCl.

Kalisalpeter kristallisiert wasserfrei in Prismen und zwar je nach der Temperatur rhomboëdrisch oder rhombisch. In der Nähe des Schmelzpunktes ist erstgenannte Form beständig, bei gewöhnlicher Temperatur letztgenannte. Wo der Übergangspunkt der beiden Formen liegt, ist noch nicht ermittelt. 100 Gewichtsteile Wasser

lösen 13·3 Gewichtsteile dieses Salzes bei 0°, 247 bei 100°. Es schmilzt bei 238° und wird durch weiteres Erhitzen in KNO_2 und Sauerstoff zerlegt. Es schmeckt kühlend.

230. Kalisalpeter wird in großem Maßstabe zur Herstellung von Schießpulver verwendet.

Schießpulver ist eine Mischung von Schwefel, Kalisalpeter und Holzkohle, deren Mengenverhältnis in den verschiedenen Ländern variiert; meistens besteht es aus ca. 75% KNO_3, 10% S und 15% Holzkohle.

Dieses Verhältnis der drei Bestandteile entspricht nahezu dem von 2 Mol KNO_3, 1 Atom S und 3 Atomen C, welches die Zusammensetzung 74·8% KNO_3, 11·8% S und 13·4% C haben würde.

Man könnte deshalb geneigt sein, die Zersetzung des Schießpulvers in der Hauptsache durch die Reaktionsgleichung:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2$$

wiedergeben zu wollen.

Die chemischen Reaktionen, welche sich bei der Explosion des Schießpulvers abspielen, sind jedoch in Wirklichkeit viel komplizierter. Abel und Nobel haben die Produkte untersucht, welche entstehen, wenn Schießpulver auf analoge Weise wie in einem Geschütz explodiert. Sie fanden, daß ca. 55—58% an festen Stoffen dabei zurückbleiben, also etwa 45—42% an gasförmigen Produkten entstehen. Die festen Stoffe bestehen reichlich zur Hälfte aus K_2CO_3, während auch K_2SO_4 und $K_2S_2O_3$ in beträchtlicher Menge gefunden werden. Die Gase sind vornehmlich CO_2, N_2 und CO in geringerer Menge. Die Spannung der gasförmigen Produkte betrug ca. 6400 Atmosphären und die erreichte Temperatur ca. 2200°.

Die festen Verbrennungsprodukte des Schießpulvers werden bei der Explosion sehr fein verteilt und bleiben infolge davon als Rauch längere Zeit in der Luft schweben. Schießpulversorten dieser Art („Schwarzpulver") werden hauptsächlich nur noch für Jagdzwecke und dergl. verwendet. In der modernen Sprengtechnik, insbesondere für Militärzwecke, bedient man sich gegenwärtig fast ausschließlich des rauchlosen Pulvers. Dasselbe besteht aus organischen Substanzen, die bei der Explosion nur gasförmige Verbrennungsprodukte und daher auch keinen Rauch hinterlassen. (Näheres s. „org. Ch." *231.*)

Kaliumphosphate. Die drei K-Salze der Phosphorsäure sind bekannt; sie sind in Wasser sehr leicht löslich.

Kaliumkarbonat K_2CO_3, Pottasche. Dieses Salz wurde früher ausschließlich aus Holzasche gewonnen, indem man diese mit Wasser auszog und die Lösung eindampfte. Gegenwärtig wird es vielfach nach dem Leblanc-Prozeß aus KCl bereitet; eine andere Quelle für die Pottasche bildet die Melasse der Rübenzuckerfabriken, welche die Kaliumsalze enthält, an denen die Zuckerrübe reich ist.

Kaliumkarbonat bildet ein weißes Pulver, welches an der Luft zerfließt und in Wasser sehr leicht löslich ist (bei 20° in 1 Gewichtsteil Wasser 1·12 Gewichtsteile des Salzes); die Lösung reagiert stark

alkalisch. Das Salz schmilzt bei 838°. Es wird zur Herstellung von Schmierseifen und von schwer schmelzbarem Glas (Kaliglas) verwendet.

Kaliumsilikat, Kaliwasserglas, entsteht, wenn Sand mit Pottasche geschmolzen wird. Es werden verschiedene Salze dieser Art beschrieben. In Wasser lösen sie sich zu einer dicken gummiartigen Masse auf, welche beim Eintrocknen in ein glasartiges, später undurchsichtig werdendes Produkt übergeht. Kaliwasserglas wird zu denselben Zwecken verwendet wie Natronwasserglas.

Sulfide des Kaliums.

231. Kaliummonosulfid K_2S wird bereitet durch Reduktion von Kaliumsulfat mittels Kohle. Es löst sich in Wasser sehr leicht auf und kristallisiert daraus mit 5 Mol. Kristallwasser. Es zieht Sauerstoff aus der Luft an und geht dabei in Thiosulfat und Kali über:

$$2K_2S + H_2O + 2O_2 = K_2S_2O_3 + 2KOH.$$

Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff.

Kaliumhydrosulfid KSH wird durch Sättigen von Kalilauge mit H_2S erhalten:

$$KOH + H_2S = KSH + H_2O.$$

Es ist in Wasser sehr löslich und reagiert alkalisch; im Vakuum eingedampft hinterläßt die Lösung Kristalle von $2KSH + H_2O$. Mit Kalilauge zusammengebracht gibt es K_2S:

$$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$$

Kaliumpolysulfide. Wenn man eine Lösung von K_2S mit Schwefel kocht, so bilden sich die Verbindungen K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5. Ein Gemisch dieser Körper erhält man auch durch Schmelzen von Pottasche mit Schwefel; es enthält außerdem Sulfat und Thiosulfat und heißt wegen seiner leberbraunen Farbe Schwefelleber (hepar sulfuris). Durch Säuren werden diese Polysulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt:

$$K_2S_x + 2HCl = 2KCl + H_2S + (x-1)S.$$

Rubidium und Cäsium.

232. Diese Elemente sind sehr verbreitet, kommen jedoch stets nur in äußerst geringen Mengen vor. Das Silikat Lepidolith oder Lithionglimmer enthält manchmal ein wenig Rubidium; das sehr seltene Mineral Pollux von der Insel Elba ist ein Aluminium- und Cäsiumsilikat und enthält ca. 30% Cäsiumoxyd. Allgemein werden diese Elemente dort angetroffen, wo Kalium-

salze gefunden werden, in Mineralquellen, in den Staßfurter Salzen (Carnallit z. B. enthält Rubidium) u. s. f. Sie wurden 1860 von BUNSEN und KIRCHHOFF mit Hülfe der Spektralanalyse entdeckt (264); nach den wichtigsten Linien ihrer Spectra haben sie auch den Namen bekommen (rubidus = dunkelrot; caesius = himmelblau). Diese Spektrallinien dienten ihnen auch als Führer bei der Trennung dieser Elemente von den andern; nach jeder Trennungsmethode, die versucht wurde, prüften sie, in welchem Teil sich die Linien am intensivsten zeigten. Dieser wurde dann weiter in Bearbeitung genommen.

Um sie von der großen Menge von K-Salzen zu trennen, mit denen sie gewöhnlich zusammen vorkommen, führt man sie in Chloride über, dampft ein und zieht den trocknen Rückstand mit starkem Alkohol aus. Fast das ganze NaCl und KCl bleiben dabei zurück, während die Chloride von Rubidium und Cäsium in Lösung gehen. Man setzt Platinchlorid zu, wodurch K_2PtCl_6, Rb_2PtCl_6 und Cs_2PtCl_6 gefällt werden; die Löslichkeit dieser Doppelsalze in Wasser ist sehr verschieden (bei 10° lösen sich in 100 Gewichtsteilen Wasser 0·9 K_2-, 0·154 Rb_2- und 0·05 Cs_2-Salz), so daß sie durch fraktioniertes Auskochen getrennt werden können.

Rubidiumeisenalaun leistet gute Dienste für die Reinigung der Rubidiumsalze besonders für ihre Trennung von Kaliumsalzen, weil er leicht in heißem und nur wenig in kaltem Wasser löslich ist und dazu schön kristallisiert; Kaliumeisenalaun dagegen ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Rubidium- und Cäsium-Metall werden am besten gewonnen, indem man ihre Hydroxyde mit Magnesiumpulver in einem eisernen Rohr erhitzt. Rubidium ist silberglänzend, schmilzt bei 38·5° und zeigt bei 15° das spez. Gewicht 1·522. Das Metall oxydiert sich an der Luft oder in Sauerstoff sehr leicht zu dem Peroxyd RbO_2, welches dunkelbraune Kristalle bildet. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom liefert es Hydroxyd und freien Sauerstoff:

$$2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O.$$

Das Hydroxyd ist eine sehr starke Base; seine Salze zeigen viele Ähnlichkeit mit den entsprechenden Kaliumverbindungen; sie sind häufig schwer löslich, so z. B. Rb-alaun, Rb-perchlorat (60) u. a.

Cäsium ist ein silberweißes Metall, spez. Gewicht 2·4, Schmelzpunkt 26·5°, Siedepunkt 270°, das sich, der Luft ausgesetzt, sehr bald von selbst entzündet. Die Cäsiumsalze gleichen denen des Rubidiums sehr; einige von ihnen sind noch schwerer löslich und werden deshalb zur Darstellung reiner Cäsiumverbindungen benutzt. Das letztere gilt namentlich von dem schon erwähnten Platindoppelsalz, dem Cäsium-alaun und dem sauren Tartrat.

Rubidiumbromid und -jodid und noch mehr die entsprechenden Cäsiumverbindungen sind befähigt, sich mit zwei Atomen Jod zu vereinigen; sie bilden mit diesen Halogenen gelb- oder braungefärbte kristallisierte Verbindungen; möglicherweise sind diese Metalle also trivalent.

Übersicht über die Gruppe der Alkalimetalle.

233. Die graduelle Änderung der physikalischen Eigenschaften dieser Metalle mit steigendem Atomgewicht geht aus der nachstehenden Tabelle deutlich hervor.



	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht .	7·03	23·05	39·15	85·4	133
Spez. Gewicht .	0·59	0·97	0·865	1·52	2·4
Schmelzpunkt .	180·0	97·6	62·5	38·5	26—27
Siedepunkt . .	Rotglut	742	667	—	270°
Atomvolumen .	11·8	23·7	45·3	56·7	55·3

Die spezifischen Gewichte nehmen mit steigendem Atomgewichte zu, ebenso die Atomvolumina; dagegen fallen die Schmelz- und Siedepunkte.

In chemischer Hinsicht ist an erster Stelle der gleichartige Typus der Verbindungen hervorzuheben, demzufolge alle diese Elemente einwertig sind. Die Hydroxyde haben sämtlich die Formel R·OH, die Halogenverbindungen RX u. s. f. Die Salze von allen, namentlich auch die Karbonate und Phosphate sind in Wasser (wenn auch in verschiedenem Grade) löslich, erstere mit alkalischer Reaktion. Die Metalle oxydieren sich sämtlich sehr leicht an der Luft u. s. w.

Anderseits ist nicht zu verkennen, daß die Metalle K, Rb, Cs, welche untereinander große Analogie besitzen, in mehrfacher Hinsicht von Na und Li abweichen. Letzteres zeigt, wie wir sehen werden, in wichtigen Punkten Analogie mit dem Magnesium, weicht sohin von den Elementen seiner eigenen Gruppe ab. Ein derartiges etwas abweichendes Verhalten der ersten Gruppenglieder ist beinahe allgemein wahrzunehmen. Man denke nur an den Kohlenstoff, das erste Glied der vierten Gruppe, welcher durch die Fähigkeit seiner Atome, sich miteinander zu verbinden, in charakteristischer Weise vom Silicium u. d. a. absticht — ferner an das Fluor mit seiner löslichen Silberverbindung; andern Beispielen dieser Art werden wir später noch begegnen.

Das Natrium unterscheidet sich von der spezielleren Gruppe K, Rb, Cs durch die Löslichkeit seiner Salze; die Natriumsalze sind fast sämtlich in Wasser leicht löslich; dies gilt auch von dem Platindoppelsalz Na_2PtCl_6, von dem sauren weinsauren Natrium und andern mehr. Die Soda verwittert, während die Pottasche an der Luft zerfließt. Auch die Spektra des Natriums einerseits und der andern Alkalimetalle anderseits zeigen keine Gleichartigkeit.

Ammoniumsalze.

234. Bei der Besprechung des Ammoniaks (**111**) wurde bereits bemerkt, daß dieses sich an Säuren direkt addiert und dadurch

Salze entstehen, welche viele Ähnlichkeit mit den Kalisalzen besitzen, und daß man in diesen die Gruppe NH_4, das **Ammonium** (auch Am abgekürzt), annimmt. Im Anschluß an die Gruppe der Alkalien mögen daher noch einige Ammoniumsalze besprochen werden.

Die wäßrige Lösung des Ammoniaks muß, wegen ihres Leitvermögens für den elektrischen Strom und wegen ihrer alkalischen Reaktion, NH_4- und OH-Ionen und demnach auch ungespaltene Moleküle Ammoniumhydroxyd AmOH enthalten. Während jedoch die Lösungen der Alkalien KOH, NaOH u. a. den elektrischen Strom sehr gut leiten, ist dies bei einer Ammoniaklösung nicht der Fall; sie leitet schlecht. Eine Lösung von 1 g NH_3 in 1 Liter Wasser enthält nur 1 % ionisierte Moleküle NH_4OH, während eine Lösung von 1 g Kali in 1 Liter Wasser 93 % ionisierte Moleküle enthält.

In der wäßrigen Lösung von Ammoniak hat man anzunehmen: 1. freies NH_3; 2. Hydrate des Ammoniaks, $NH_3 \cdot n\,aq$; 3. Ammoniumhydroxyd NH_4OH; 4. Ionen $NH^{\cdot}_4$ und OH'.

Die Existenz dieser Hydrate neben freiem NH_3 ergibt sich aus dem Verhalten von Ammoniaklösungen beim Ausschütteln mit Chloroform. Nach dem Berthelotschen Gesetz (s. „Org. Ch." *25*) sollte hierbei das Teilungsverhältnis konstant sein. Dies ist es aber nicht. Ebenso wie man aus Abweichungen vom Henryschen Gesetz auf einen besonderen Zustand schließen kann, in welchem ein Gas in einer Lösung sich befindet, kann man dies auch bei Abweichungen vom Berthelotschen Gesetz tun; im Grunde bringt jenes Gesetz ja nur das Teilungsverhältnis eines Gases zwischen einer Flüssigkeit und dem leeren Raum, dieses dasjenige zwischen zwei Flüssigkeiten zum Ausdruck.

Da, was Ammoniak betrifft, diese Abweichung vom Berthelotschen Gesetz sich nur zeigt, wenn eine der beiden Flüssigkeiten Wasser ist, so muß man schließen, daß Wasser es ist, womit sich Ammoniak vereinigt hat. Daß man hier Hydrate annimmt und nicht die Bildung von NH_4OH, ist einerseits durch das analoge Verhalten von Ammoniak und Aminen, anderseits durch das durchaus abweichende Verhalten der organischen quaternären Ammoniumbasen begründet. Während nämlich die wäßrigen Lösungen von primären, sekundären und tertiären Aminen, wie dies beim Ammoniak der Fall ist, den elektrischen Strom schlecht leiten, leitet eine Lösung einer quaternären Ammoniumbasis ebensogut wie die von Kali oder Natron. Hieraus darf man schließen, daß NH_4OH, wenn es in einer Lösung dieselbe Konzentration haben könnte wie die quaternäre Basis, dann auch gerade so gut den elektrischen Strom leiten würde. Ungleich dieser zerfällt es jedoch größtenteils in NH_3 und H_2O, was eben bei jener nicht stattfinden kann

Daß jedoch in einer wäßrigen Lösung von Ammoniak auch NH_4OH vorkommt, sei es denn auch in geringer Quantität, darf schon aus der Anwesenheit seiner Ionen geschlossen werden, wodurch notwendig das Gleichgewicht $NH_4OH \rightleftarrows NH^{\cdot}_4 + OH'$ existieren muß, obwohl dies sehr weit nach rechts verschoben sein könnte.

Die große Neigung von NH_4OH in NH_3 und H_2O zu zerfallen, ist der Grund dafür, daß eine wäßrige Ammonlösung sich nur schwach basisch zeigt; denn NH_4OH, insofern es sich gebildet hat, ist ohne Zweifel weit ionisiert, also eine starke Basis. Dies geht u. a. aus der neutralen Reaktion der Ammonium-

salze mit starken Säuren, wie NH_4Cl, NH_4NO_3, hervor, und aus der alkalischen von Am-karbonat und -cyanid, in Übereinstimmung mit derselben Reaktion der entsprechenden Alkalisalze.

Chlorammonium NH_4Cl, Salmiak, wird aus dem Ammoniakwasser der Gasfabriken gewonnen; man treibt das Ammoniak durch Erwärmen daraus aus und fängt es in Salzsäure auf. Die Lösung wird abgedampft und der feste Rückstand sublimiert, wodurch der Salmiak in kompakten Massen von faseriger Struktur erhalten wird. Er löst sich in 2·7 Gewichtsteilen kalten und in 1 Gewichtsteil kochenden Wassers auf und kristallisiert aus der Lösung in kleinen, meist federartig gruppierten Oktaëdern oder Würfeln; er besitzt einen scharf sauren Geschmack.

Salmiak ist leicht zu verdampfen und dissoziiert dabei in NH_3 und HCl, wie die Dampfdichte zeigt, welche bei 350° die Hälfte der für NH_4Cl berechneten beträgt.

Man kann diese Dissoziation auf folgende Weise leicht nachweisen. In ein Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist, wird ein wenig Salmiak und in einiger Entfernung von diesem ein Stück blaues Lackmuspapier hineingebracht; davor schiebt man einen Wattepfropfen und endlich ein Stückchen rotes Lackmuspapier. Man erhitzt nun den Salmiak; da HCl eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit als NH_3 besitzt, so geht letzteres zuerst durch den Wattepfropfen hindurch und färbt das rote Papier blau; dadurch bleibt am andern Ende ein Überschuß von HCl, welcher das dort befindliche blaue Papier rötet.

Sehr merkwürdig ist aber die von Baker gefundene Tatsache, daß völlig trockner, d. h. längere Zeit über umsublimiertem P_2O_5 getrockneter Salmiak die normale Dampfdichte hat; anderseits hat derselbe Forscher konstatiert, daß ebenso getrocknetes NH_3- und HCl-Gas sich nicht zu Salmiak vereinigen (**38**). Spuren von Wasser bewirken also eine merkliche katalytische Beschleunigung sowohl bei der Bildung, wie bei der Zersetzung von Ammoniumchlorid. Wir haben hier ein Beispiel für die allgemeine Regel, daß, wenn bei einem umgekehrten Prozeß die Reaktion in der einen Richtung durch einen Katalysator beschleunigt wird, auch die Reaktion der entgegengesetzten Richtung beeinflußt werden muß. Der Beweis für diese Regel liegt darin, daß das Gegenteil unmöglich ist, weil sonst eine Änderung des Gleichgewichts erfolgen müßte (**49**).

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ kristallisiert in großen rhombischen Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser. Beim Kochen der wäßrigen Lösung entweicht etwas Ammoniak, wobei zugleich saures Sulfat gebildet wird.

Ammoniumnitrat $(NH_4NO_3$ zerfließt an der Luft; beim Erhitzen spaltet es sich in Wasser und N_2O (**119**). Von diesem Salz kennt man drei kristallisierte Modifikationen, deren Übergangspunkte (**70**) bestimmt worden sind.

Ammoniumphosphate. Das tertiäre Salz Am_3PO_4 scheidet sich beim Mischen der konzentrierten Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak kristallinisch ab; es kann jedoch nicht getrocknet werden, denn es verliert hierbei Ammoniak und geht in das sekundäre Am_2HPO_4 über. Beim Kochen der Lösung gibt das Salz nochmals Ammoniak ab und wandelt sich in das primäre Salz um.

Das bekannteste Salz dieser Art ist das Natriumammoniumphosphat $NaAmHPO_4 + 4H_2O$ „Phosphorsalz“ (Sal mikrokosmikum); es bildet große durchsichtige Kristalle. Beim Erhitzen schmilzt es, gibt Wasser ab und geht in eine glasige Masse, Natriummetaphosphat $NaPO_3$, über.

Ammoniumkarbonat wurde früher so gewonnen, daß man stickstoffhaltige organische Stoffe wie Horn, Leder und dergl. trocken destillierte. Im Handel führt es deshalb den Namen Hirschhornsalz, wird jedoch gegenwärtig meist durch trockne Destillation eines Gemisches von Calciumkarbonat und Ammoniumchlorid oder -sulfat bereitet. Das Produkt ist ein Gemisch von gleichviel Molekülen saurem Salz $AmHCO_3$ und karbaminsaurem Ammoniak $NH_2—CO_2—NH_4$ (letzteres ist neutrales Salz weniger $1 H_2O$). Nach seiner Zusammensetzung, welche der Formel $(NH_3)_3(CO_2)_2 \cdot H_2O$ entspricht, heißt es auch Ammoniumsesquikarbonat. Wenn man in eine konzentrierte wäßrige Lösung desselben Ammoniakgas einleitet, scheidet sich das neutrale Salz Am_2CO_3 als kristallinisches Pulver ab; dasselbe riecht sehr stark nach Ammoniak und geht an der Luft langsam in das saure Salz $AmHCO_3$ über, ein weißes, geruchloses Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Dieses saure Salz entsteht auch aus dem Sesquikarbonat direkt, da dieses an der Luft CO_2 und NH_3 abgibt, daher nach NH_3 riecht und in das ersterwähnte Salz übergeht.

Schwefelammonium findet in der Analyse ausgedehnte Verwendung (73). Man erhält eine Lösung von Ammoniumhydrosulfid NH_4SH, indem man wäßriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff sättigt, als anfangs farblose Flüssigkeit, die sich jedoch bald durch Bildung von Ammoniumpolysulfiden gelb färbt. Der Sauerstoff der Luft oxydiert nämlich einen Teil des Schwefelwasserstoffes, wobei Schwefel frei wird, der sich mit AmHS zu Polysulfiden vereinigt. Ammoniumpolysulfide erhält man auch, wenn man in Ammoniumhydrosulfidlösung Schwefel auflöst.

Durch Vermischen von 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S bei $-18°$ wird eine weiße Kristallmasse erhalten, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur in NH_4SH und NH_3 zerfällt. Die Verbindung NH_4SH scheidet sich kristallinisch ab, wenn man in alkoholischen Ammoniak Schwefelwasserstoff einleitet. Bereits bei 45° ist sie völlig in gleiche Volumina NH_3 und H_2S dissoziiert.

Über Salzlösungen.

235. Jeder feste Stoff ist in jeder Flüssigkeit löslich; die Menge, die sich löst, kann jedoch wechseln von unendlich wenig zu unendlich viel mit allen denkbaren Zwischenstufen. Wenn nur unendlich wenig des festen Stoffes in Lösung geht, sagt man gewöhnlich, daß er in der Flüssigkeit „unlöslich“ sei; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß, wenn unsere Hülfsmittel genügend verfeinert sind und man große Mengen Flüssigkeit verwendet, Löslichkeit zu konstatieren sein wird. Für viele sogenannte unlösliche Stoffe ist es geglückt, dies mit Sicherheit nachzuweisen. Wenn wir nun unsere Betrachtungen auf wäßrige Lösungen von Salzen (Säuren und Basen) beschränken, finden wir auch hier dieselbe Verschiedenheit der Löslichkeit, die allgemein wahrgenommen wird. Stoffe wie Sand, Baryumsulfat (**262**), Jodsilber u. a. sind „unlöslich“, andere wie Kali können sich bei bestimmten Temperaturen in jedem Verhältnis in Wasser lösen.

Die Löslichkeit, d. h. die Menge Salz, die im Maximum in Lösung gehen kann, ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes; was zunächst die erste betrifft, so nimmt in weitaus den meisten Fällen die Löslichkeit bei Temperaturerhöhung zu. Wenn man die Temperatur als Abscisse und die Salzmenge, welche sich in 100 Gewichtsteilen Wasser löst, als Ordinate nimmt, so erhält man Löslichkeitskurven (Fig. 59), welche das eben Gesagte veranschaulichen.

Bei einigen Salzen, so bei KNO_3 nimmt die Löslichkeit sehr stark mit der Temperatur zu, beim Kochsalz bleibt sie ungefähr gleich; in einigen Fällen, wie bei $Ca(OH)_2$ und beim Gips (innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen) nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Diese Erscheinungen hängen, wie schon in **103** auseinandergesetzt ist, mit der Lösungswärme zusammen, d. h. dem kalorischen Effekt, welcher den Lösungsvorgang begleitet, und zwar nach dem von van't Hoff aufgestellten Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes. In der Tat löst sich z. B. der Kalisalpeter, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt (siehe Fig. 59), unter beträchtlicher Abkühlung in Wasser auf.

236. Unter Lösungswärme wird verschiedenerlei verstanden. Man hat zu unterscheiden: erstens den kalorischen Effekt bei der Auflösung eines Salzes in einer sehr großen Menge Wasser; zweitens den kalorischen Effekt der Lösung eines Salzes in seiner nahezu gesättigten Lösung; drittens die totale Lösungswärme, d. h. den gesamten kalorischen Effekt beim Lösen eines Salzes in Wasser, bis dies damit gesättigt ist. Im allgemeinen werden diese drei Größen auseinandergehende Werte haben, ja sie können sogar von verschiedenem Vorzeichen sein. Dies ist z. B. der Fall bei $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; 1 Mol aufgelöst in 198 Molen Wasser von 11° gibt einen kalorischen Effekt von + 3·71 kal.; 19·56 Mole in derselben Menge Wasser − 3·129 kal.

Die Lösungswärme, die in van't Hoffs Prinzip gemeint ist, ist die des Salzes in seiner gesättigten Lösung. Denn man hat das System Salz + gesättigte Lösung; durch Temperaturänderung verschiebt sich das Gleichgewicht; d. h. entweder geht Salz in Lösung oder es kristallisiert aus, welches letztere numerisch einen ebenso großen kalorischen Effekt bedeutet, wie das Auflösen in der ge-

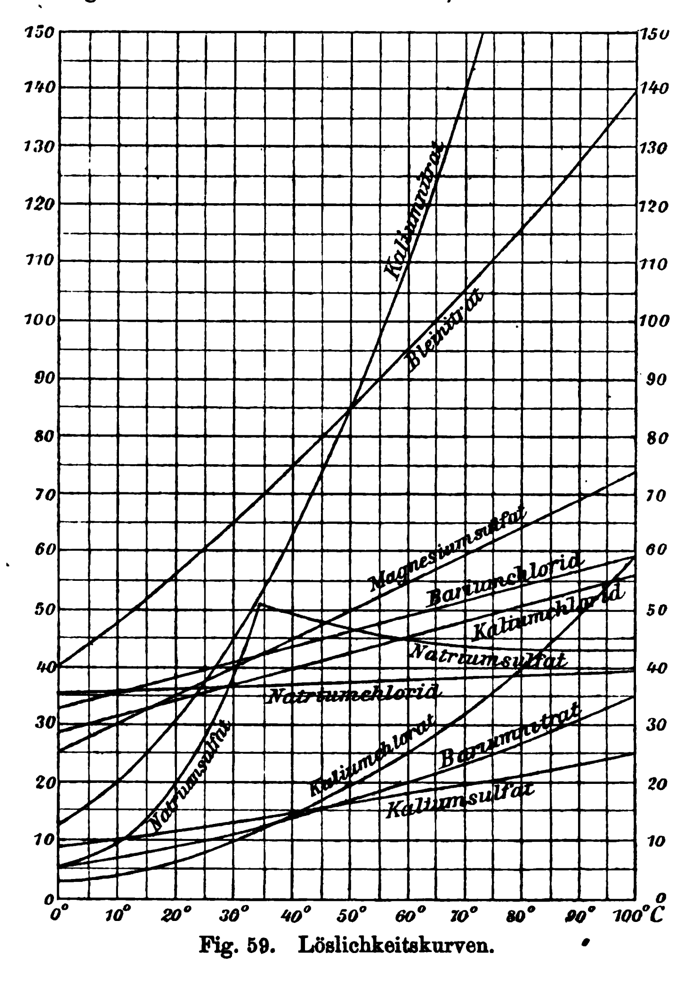


Fig. 59. Löslichkeitskurven.

sättigten Lösung, aber von umgekehrtem Vorzeichen. Indem man vorstehendes nicht beachtete, hat man anfänglich geglaubt, Ausnahmen von dem Prinzip zu finden, die bei näherer Untersuchung sich als nicht vorhanden erwiesen.

In einigen Fällen nimmt die Löslichkeit eines Salzes mit steigender Temperatur erst allmählich zu und dann allmählich wieder ab, so daß die Löslichkeitskurve ein Maximum zeigt (siehe Fig. 60). Völlig in Übereinstimmung mit van't Hoffs Prinzip steht, daß die Lösungswärme in dem aufsteigenden Ast der Kurve negativ ist, im

Punkte des Maximums 0 und im absteigenden Ast positiv wird; dies ist z. B. für Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gefunden worden; das Maximum seiner Kurve liegt bei ca. 38°; in der Tat war dann die Lösungswärme 0·00; bei 14° wird diese zu —0·36, oberhalb 35° zu +0·24.

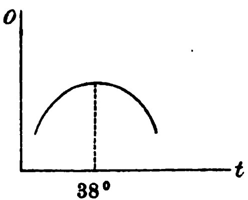


Fig. 60. Löslichkeitskurve mit Maximumpunkt.

Was zweitens die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck betrifft, so ist dieselbe nur gering; sie entspricht völlig dem Prinzip von LE CHATELIER. So löst sich z. B. Chlorammonium unter Ausdehnung; seine Löslichkeit verringert sich daher mit zunehmendem Druck (1 % durch 160 Atmosphären); Kupfersulfat, das sich unter Kontraktion löst, vermehrt die seinige um 3·2 % bei 60 Atmosphären.

237. Man hat früher gemeint, die Begriffe „gelöste Substanz" und „Lösungsmittel" seien scharf auseinander zu halten. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß zwischen den Bestandteilen einer Lösung kein prinzipieller Unterschied besteht, und daß man daher wäßrige Lösungen besser definiert als „flüssige Komplexe, deren einer Bestandteil Wasser ist", wie als „Wasser, in welchem Stoffe gelöst sind". Daß in der Tat dieser prinzipielle Unterschied nicht besteht, ergibt sich in erster Linie aus den Erscheinungen, die beim Erkalten von Salzlösungen auftreten.

Man denke sich eine nicht völlig gesättigte Lösung von KCl bei einer bestimmten Temperatur. Man hat hier zwei Stoffe (KCl und H_2O) und zwei Phasen (71), also ein unvollständiges Gleichgewicht. Man kühle nun diese Lösung ab; alsbald kristallisiert KCl aus, und da nun drei Phasen vorhanden sind, wird das Gleichgewicht vollständig. Erinnern wir uns noch daran, daß Veränderungen der Mengen jeder Phase keine Änderung des vollständigen Gleichgewichtes bewirken; wenn man mehr Salz in das System bringt, ändert dies keineswegs die Konzentration der gesättigten Lösung oder des Dampfes. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn Wasser hinzugefügt oder das Dampfvolumen vergrößert wird, wofern die drei Phasen bestehen bleiben. — Kühlt man nun weiter ab, so scheidet sich immer mehr KCl aus; schließlich erreicht man einen Punkt, wo die gesamte Flüssigkeit zu einem Gemisch von Salz und Eis erstarrt. Dieser Punkt heißt der kryohydratische oder eutektische Punkt.

Früher war man der Meinung, daß bei diesem Punkte eine chemische Verbindung zwischen Salz und Wasser (ein Kryohydrat) entstehe; daß es sich jedoch um Mischungen handelt, kann man z. B. mit dem Mikroskop bei gefärbten Salzen (K_2CrO_4) erkennen; auch kann sich die Zusammensetzung dieser sog. Hydrate ändern, falls das Gefrieren bei anderm Druck stattfindet.

Gehen wir nun von einer verdünnten Chlorkaliumlösung aus und kühlen sie ab; in einem bestimmten Moment bildet sich Eis und damit ist vollständiges Gleichgewicht erreicht, da Eis die dritte dafür nötige Phase ist. Man kann von da ab die Lösung als in Bezug auf Eis gesättigt ansehen, ebenso wie im vorigen Fall in Bezug auf KCl. Denn Zufügen der festen Phase (71) hat hier — ebensowenig wie früher der Zusatz von Chlorkalium (der festen Phase in jenem Fall) — eine Verschiebung des Gleichgewichtes zur Folge; Zufügen von KCl bewirkt hier, daß ein Teil des Eises in Lösung geht (schmilzt), bis die zu der konstant gehaltenen Temperatur zugehörige Konzentration der festen Phase wieder erreicht ist; es ist demnach völlig vergleichbar dem Zufügen von Wasser zur gesättigten KCl-Lösung, die sich in Berührung mit festem KCl befindet, wobei ebenfalls die feste Phase in Lösung ging. Bei Temperaturerhöhung geht mehr Eis in Lösung, bei Erniedrigung kristallisiert mehr aus, ebenso wie bei steigender Temperatur mehr KCl in Lösung geht, bei sinkender mehr auskristallisiert. Bei weitergehender Abkühlung wird sich auch hier stets mehr Eis abscheiden, bis der kryohydratische Punkt erreicht ist, wobei alles zu einem Gemenge von Salz und Eis erstarrt. Die Analogie ist daher vollkommen.

Der kryohydratische Punkt ist nach dieser Betrachtung der Schnittpunkt von zwei Kurven, nämlich der Löslichkeitskurven der gesättigten Lösungen von Salz und von Eis.

Einen andern Beweis für den Satz, daß zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff kein prinzipieller Unterschied angenommen werden darf, liefert die Betrachtung der Lösungen von einigen kristallwasserhaltigen Salzen, z. B. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Eine gesättigte Lösung von $CaCl_2$ in Wasser hat bei 30·2° genau die Zusammensetzung $CaCl_2 + 6H_2O$. Bei dieser Temperatur schmilzt das Hydrat also zu einer homogenen Flüssigkeit; wenn H_2O oder $CaCl_2$ hineingebracht wird, scheidet sich in beiden Fällen beim Abkühlen $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ab; denn sowohl durch Zufügen von Wasser wie von $CaCl_2$ erfährt der Erstarrungspunkt von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ eine Erniedrigung. Im ersten Falle ist dies letztere im Gleichgewicht mit einer Flüssigkeit, die mehr Wasser als das Hydrat enthält, die man daher eine wäßrige Lösung im gewöhnlichen Sinne nennen kann; im zweiten jedoch mit einer Flüssigkeit, die mehr $CaCl_2$ als das Hydrat enthält, und die daher als eine Lösung in $CaCl_2$ angesehen werden muß.

Wenn man die Löslichkeitskurven verschiedener Salze betrachtet (s. Fig. 59), so bemerkt man, daß sie im allgemeinen einen regelmäßigen Verlauf zeigen; bei einer der Kurven jedoch, bei der des Glaubersalzes, sieht man bei 33° eine plötzliche Richtungsänderung



auftreten. Dies beobachtet man noch öfter bei Salzen, die Kristallwasser besitzen; es hat folgende Ursache. Bleiben wir zunächst beim Glaubersalz. In **225** wurde schon erwähnt, daß dieses bei eben dieser Temperatur von 33° einen Übergangspunkt besitzt, bei welchem $Na_2SO_4 \cdot 10aq$ in Na_2SO_4 und $10H_2O$ übergeht. Bis 33° hat man daher als feste Phase das wasserhaltige Salz; oberhalb dieser Temperatur ist die feste Phase verändert, zu wasserfreiem Salz geworden. Dies muß notwendigerweise eine plötzliche Richtungsänderung der Löslichkeitskurve zur Folge haben. Unterhalb 33° bezieht sich dieselbe auf $Na_2SO_4 \cdot 10aq$, darüber auf Na_2SO_4. **Man kann den Knick der Kurve bei 33° daher auch als den Schnittpunkt der Löslichkeitskurven von $Na_2SO_4 \cdot 10aq$ und von Na_2SO_4 ansehen.** Beim Glaubersalz tritt nun noch der besondere Fall auf, daß die Löslichkeit des wasserfreien Salzes mit steigender Temperatur abnimmt, die Löslichkeitskurve daher oberhalb 33° bei steigender Temperatur fällt.

Im allgemeinen ist, wie Ostwald betont hat, die Löslichkeit irgend welchen Stoffes abhängig von dem Zustande, in welchem er sich befindet. Die feste Phase bestimmt das Gleichgewicht nicht nur vermöge ihrer chemischen Beschaffenheit, sondern vermöge der besonderen Formart, in welcher der feste Stoff vorhanden ist. So bedingen beispielsweise verschiedene Formen desselben polymorphen Stoffes oder verschiedene Hydrate desselben Salzes unter sonst gleichen Umständen ebensoviele verschiedene Löslichkeiten.

Bei einem wasserhaltigen Salz kann der Fall eintreten, daß verschiedene Hydrate desselben existieren, welche durch Übergangspunkte miteinander verknüpft sind. Ein Salz mit $(m + n)$ Molekülen Kristallwasser wird z. B. bei einer bestimmten Temperatur in ein anderes mit mH_2O übergehen; letzteres kann bei höherer Temperatur wieder einen Übergangspunkt zu wasserfreiem Salz besitzen. Jedesmal wird bei diesen Übergangspunkten die Löslichkeitskurve einen Knick machen, weil die feste Phase sich ändert; sie wird daher die Gestalt haben, welche Fig. 61 wiedergibt.

Betrachten wir eine solche Löslichkeitskurve etwas näher: Bei 0° (Punkt A in Fig. 61) habe man zunächst reines Wasser und Eis; man löse nun kleine Salzmengen allmählich auf. Will man die Eisphase behalten, so muß man die Temperatur sinken lassen, da eine Salzlösung einen niedrigeren Gefrierpunkt wie reines Wasser hat; man bewegt sich also der Kurve AK entlang. Man erreicht so den Punkt K, wo kein Salz mehr gelöst wird, da nun alles Wasser zu Eis geworden ist; hier hat man also ein Gemenge von Eis und festem Salz, mit andern Worten den kryohydratischen Punkt.



Will man von K ab mehr Salz in Lösung bringen, so muß man die Temperatur erhöhen; die Eisphase verschwindet dann natürlich, dagegen liegt jetzt das Salz mit $(m+n)$ Molekülen Kristallwasser am Boden („Bodenkörper"). Hält man durch Zufügen dieses Salzes die Lösung stets gesättigt, so geht man der Kurve KB entlang. Bei B aber ist der Übergangspunkt vom Salz mit $m+n$ Molekülen Kristallwasser in Salz mit $m\,H_2O$; hier muß also die

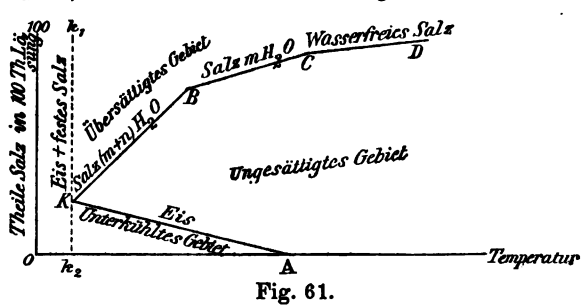


Fig. 61.

Löslichkeitskurve einen Knick haben, und zwar muß im Punkte B die Löslichkeitskurve vom Salz mit $(m+n)\,H_2O$ steiler verlaufen als diejenige vom Salz mit $m\,H_2O$, wie auch die Form der Kurven KB und BC sein mag. Man sieht dies sofort ein durch eine Überlegung, welche der für den Übergang von Eis in Wasser oder von rhombischem in monoklinen Schwefel (70) angestellten völlig analog ist. In C hat man schließlich einen zweiten Übergangspunkt vom Salz mit $m\,H_2O$ in wasserfreies Salz, so daß die Löslichkeitskurve dort wieder einen Knick aufweist. Wo die Kurve CD endet, hängt von den Umständen ab. In manchen Fällen, z. B. beim Silbernitrat, endet sie im Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes (Konzentration der Lösung = 100 %). In andern Fällen kann das wasserfreie Salz eine geschmolzene zweite Flüssigkeitsschicht unter der gesättigten Lösung bilden. Endlich sei noch der Fall des Kupfersulfats erwähnt, welches in Berührung mit seiner gesättigten Lösung bei gegebener Temperatur sein Kristallwasser verliert, und von dort ab bei steigender Temperatur eine Löslichkeitsabnahme zeigt, welche schließlich fast gänzliche Unlöslichkeit zur Folge hat.

Ziehen wir durch K eine Linie $k_1 k_2$ parallel zu der Ordinate, so ist die Figur durch diese und durch $AKBCD$ in folgende Gebiete geteilt. Rechts von der Löslichkeitskurve ist das Gebiet der ungesättigten Lösungen. AKk_2 ist dasjenige der unterkühlten, k_1KBCD dasjenige der übersättigten Lösungen. Links von $k_1 k_2$ endlich kann bei gewöhnlichem Druck nur Eis + festes Salz existieren.

Übersättigte Lösungen. Eine wenig unterhalb von 33° gesättigte Glaubersalzlösung kann, wenn sie sorgfältig vor jeder Berührung mit festem Salz geschützt wird, bis auf Zimmertemperatur abgekühlt werden, ohne daß etwas auskristallisiert; die Berührung

mit einem winzigen Kristallfragment von $Na_2SO \cdot 10H_2O$ genügt jedoch, um die Kristallisation dieses Salzes plötzlich eintreten zu lassen.

Außer dem Glaubersalz gibt es eine ganze Reihe von Salzen, welche Lösungen mit dieser Eigenschaft geben können; z. B. Natriumthiosulfat, manche Nitrate u. s. w. Derartige Lösungen nennt man übersättigt. Sie sind durchaus stabil; man kann sie schütteln, mit einem Glasstab reiben (welches sonst die Kristallisation sehr befördern kann), ohne daß Kristallisation eintritt, wenn nur keine Spur des festen Salzes mit der Lösung in Berührung kommt. Man nennt ein derartiges System, das also nur unter einer Bedingung nicht stabil ist, ein metastabiles System.

Wird eine übersättigte Lösung von Glaubersalz noch weiter als auf Zimmertemperatur abgekühlt, so kristallisiert ein anderes Hydrat, nämlich $Na_2SO_4 \cdot 7aq$ aus; das so entstehende System ist noch immer metastabil, denn auch jetzt genügt die Berührung mit den geringsten Spuren von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, um es ganz in das stabile System mit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ als Bodenkörper überzuführen.

Die Quantität Salz, welche genügend ist, einen metastabilen Zustand, wie ihn eine übersättigte Lösung darstellt, zum Verschwinden zu bringen, ist, wie Ostwald fand, etwa von der Größenordnung 10^{-10} g. Durch diese außerordentlich geringe Menge ist es erklärlich, daß man früher eine spontane Aufhebung des metastabilen Zustandes für möglich hielt. Da in der Luft (namentlich des Laboratoriums) immer äußerst geringe Mengen von Kristallen schweben, genügt es meistens, eine Flasche, welche eine übersättigte Lösung enthält, zu öffnen, um die Kristallisation im stabilen System hervorzurufen.

238. Aus den in **65** und **66** dargelegten Gründen nimmt man an, daß Säuren, Basen und Salze in wäßriger Lösung in Ionen gespalten sind. Diese Dissoziation kann mehr oder weniger vollständig sein; das hängt von der Natur des gelösten Stoffes, von der Temperatur der Lösung und von ihrer Konzentration ab. Beispiele hierfür sind bereits hier und da mitgeteilt worden; Salzsäure und Salpetersäure sind in $^1/_{10}$ Normallösungen fast völlig gespalten, Kohlensäure, Kieselsäure fast gar nicht; von den Basen sind Kali und Natron und die der alkalischen Erden bei dieser Verdünnung nahezu vollständig dissoziiert. Denselben Unterschied zeigen auch die Salze; die der Alkalien z. B. sind so gut wie vollständig ionisiert, Quecksilberchlorid dagegen sehr wenig; wir kommen hierauf bei der Besprechung der Metalle noch ausführlicher zurück.

Die Tatsache, daß äquivalente Lösungen verschiedener Elektrolyte sehr verschiedene Leitfähigkeit besitzen, zeigt der folgende elegante Versuch (Fig. 62):

In vier vertikale Glascylinder (3 cm Durchmesser) führt man Scheiben aus Platin, in horizontaler Stellung je zwei, ein, welche als Elektroden dienen. Die



obere ist beweglich. Die unteren Elektroden werden je mit einer Glühlampe verbunden und der ganze Apparat mit den Polen einer Wechselstrom-Maschine von 110 Volt. Nachdem in jede der Röhren 120 ccm destilliertes Wasser eingefüllt sind, gibt man in die erste 5 ccm Salzsäure, in die übrigen ebensoviel Schwefelsäure, Monochloressigsäure und Essigsäure, alle von halbnormaler Konzentration. Wenn man die Elektrodendistanz überall gleich macht, brennt die Lampe, welche hinter die Salzsäure geschaltet ist, am hellsten, weil hier der Widerstand am kleinsten ist. Die andern Lampen folgen in der Helligkeit in der obigen Reihenfolge der Zusätze. Die Elektroden werden jetzt einander genähert, so daß alle Lampen gleich hell brennen; es zeigt sich, daß die Elektroden in der Salzsäure am weitesten voneinander abstehen, während die in der Essigsäure sich beinahe berühren.

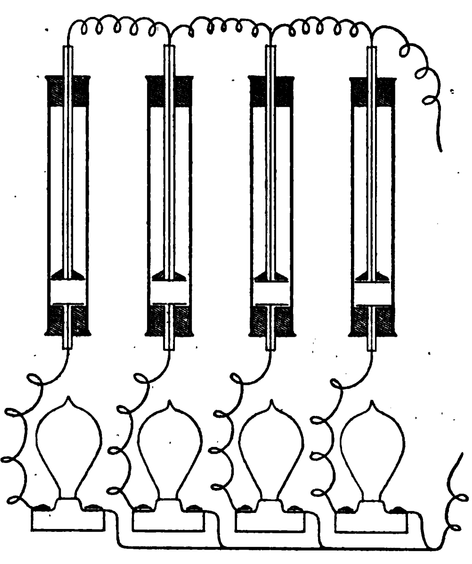


Fig. 62. Versuch nach WHITNEY.

Um zu zeigen, daß die Alkalisalze dieser Säuren im Gegensatze zu den Säuren selbst fast die gleiche Leitfähigkeit und Dissoziation besitzen, neutralisiert man die Lösungen mit Kalilauge. Die Lampen brennen jetzt gleich hell, wenn die Elektrodenabstände fast gleich sind.

Die Dissoziationstheorie gibt eine Erklärung für mehrere physikalische Erscheinungen, die man bereits vor der Aufstellung jener Hypothese an Lösungen beobachtet hatte, freilich ohne sie erklären zu können. Dies sind u. a. folgende:

1. **Die Neutralisationswärme ist für alle starken Säuren und Basen nahezu gleich.** Dies zeigt die nachstehende Tabelle, welche den kalorischen Effekt bei der Neutralisation der obenstehenden Säuren mit den linksstehenden Basen angibt.

	HCl(Br, J)	HNO_3	$C_2H_4O_2$ Essigsäure	$^1/_2 H_2S$
NaOH	+ 13·7	+ 13·7	+ 13·3	+ 3·8
KOH	+ 13·7	+ 13·8	+ 13·3	+ 3·8
$^1/_2 Ca(OH)_2$	+ 14·0	+ 13·9	+ 13·4	+ 3·9
$^1/_2 Ba(OH)_2$	+ 13·8	+ 13·9	+ 13·4	—
$^1/_2 Sr(OH)_2$	+ 14·1	+ 13·9	+ 13·3	—
NH_4OH	+ 12·4	+ 12·5	+ 12·0	+ 3·1

Dies wird in folgender Weise erklärt. Die aufgeführten Basen und Säuren sind in verdünnten Lösungen fast völlig in Ionen gespalten. Die Salzbildung muß daher durch die Gleichung dargestellt werden:

$$B^{\cdot} + OH' + S' + H^{\cdot} = B^{\cdot} + S' + H_2O$$

d. h. die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' vereinigen sich zu Wasser, welches letztere fast gar nicht in Ionen gespalten ist, während $B^{\cdot}$ und S' gerade wie vor dem Vermischen von Base und Säure im freien Zustande bleiben. Das einzige also, was bei dem Vorgange der Salzbildung in verdünnten Lösungen geschieht, ist die Vereinigung von Hydroxyl- und Wasserstoffionen zu Wasser, gleichgültig welche (starken) Basen und Säuren zusammengebracht werden. Die Neutralisationswärme hat dagegen für schwache Säuren (Essigsäure $C_2H_4O_2$, H_2S) andere Werte (siehe Tabelle), weil hier bei der Salzbildung noch andere Prozesse als nur die Entstehung von Wasser vor sich gehen; denn bei der Salzbildung aus schwachen Säuren bedingt die Ionenspaltung einen gewissen kalorischen Effekt. Bei der Salzbildung aus Ammoniaklösung rufen die Addition von NH_3 an die Säure und die nachherige Ionenspaltung des Salzes kalorische Effekte hervor.

2. Beim Vermischen verdünnter Lösungen der Salze starker Basen und Säuren ist kein kalorischer Effekt wahrnehmbar. Dies ist das **Gesetz der Thermoneutralität.** Es ist vom Standpunkte der Ionentheorie aus sofort einleuchtend: bei dieser Vermischung bleiben die Salze vollständig in Ionen gespalten; es findet also keinerlei Reaktion statt, die einen Wärmeeffekt verursachen könnte.

3. Beim Vermischen starker Säuren und Basen in verdünnten Lösungen erfolgt, wie Ostwald zeigte, für alle die gleiche Volumänderung. Dies ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle, welche die Volumänderung in Kubikcentimetern angibt, wenn 1 kg Flüssigkeit, enthaltend 1 Grammäquivalent Säure, vermischt wird mit 1 Grammäquivalent Base, welches ebenfalls zu 1 kg Flüssigkeit verdünnt ist. (+ bedeutet Volumzunahme, — Volumabnahme.)

	KOH	NaOH	NH_4OH
HNO_3	+ 20·05 ccm	+ 19·77 ccm	— 6·44 ccm
HCl	+ 19·52 „	+ 19·24 „	— 6·57 „
HBr	+ 19·63 „	+ 19·34 „	— 6·57 „
HJ	+ 19·80 „	+ 19·56 „	— 6·44 „

Für die starken Basen KOH und NaOH ergibt sich in der Tat nahezu die gleiche Ausdehnung. Für die andersartige Salzbildung aus Ammoniak beobachtet man dagegen eine Kontraktion beim Vermischen der Komponenten.

4. Wenn eine Säure oder eine Base Salze bildet, deren Lösungen gefärbt sind, so ist, wie auch wieder Ostwald zeigte, diese Färbung für alle Salze, deren anderes Ion farblos ist, die gleiche. Dies hat sich z. B. bei den Salzen der Übermangansäure und einiger organischer Säuren gezeigt, die in äquivalenten verdünnten Lösungen vollkommen dasselbe Absorptionsspektrum aufweisen. Wenn man annimmt, daß das Anion der betreffenden Säure dasjenige ist, welches die Flüssigkeit färbt, ist eine Erklärung für die Erscheinung gegeben.

239. Eine große Anzahl von Salzen ist bekannt, die in wäßriger Lösung basisch oder sauer reagieren. Beispiele für ersteres lernten wir bereits bei den Karbonaten der Alkalien, beim Cyankalium u. s. w. kennen; für das zweite ist das Aluminiumsulfat ein Beispiel. Auch die Salze vieler Schwermetalle reagieren sauer. Alle derartigen Salze haben die gemeinsame Eigenschaft, daß entweder ihre Säure oder ihre Base schwach ist. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gibt von dieser Erscheinung folgende Erklärung. Betrachten wir eine Lösung von Cyankalium. In dieser sind ungespaltene Moleküle KCy, K- und Cy-Ionen vorhanden, ferner aber auch eine sehr geringe Menge H- und OH-Ionen, weil auch das Wasser zu einem sehr geringen Betrage in Ionen gespalten ist. Man hat also nebeneinander:

$$H_2O + KCy + K^{\cdot} + Cy' + H^{\cdot} + OH'.$$

Nun ist die Ionisation der Blausäure nur äußerst gering. Da Cy'- und $H^{\cdot}$-Ionen nebeneinander vorhanden sind, vereinigen sich diese zu Molekülen HCy, bis das Gleichgewicht zwischen HCy und ihren Ionen eingetreten ist, welches der betreffenden Verdünnung entspricht. Die Folge davon ist, daß sich mehr Wassermoleküle ionisieren müssen, wodurch in die Lösung mehr OH-Ionen (welche mit den K-Ionen im Gleichgewicht sind) als H-Ionen hineinkommen. Die saure Reaktion, welche die letzteren verursachen, wird wegen ihrer geringeren Konzentration durch die alkalische der ersteren weit übertroffen (**66**); die Flüssigkeit zeigt deshalb alkalische Reaktion. Die Erklärung der sauren Reaktion von Salzen mit schwacher Base kann völlig analog entwickelt werden.

Eine derartige Spaltung eines Salzes durch Wasser in freie Säure und freie Base heißt hydrolytische Spaltung; sie ist be-

sonders beträchtlich bei Salzen, welche sowohl eine schwache Säure wie eine schwache Base haben; denn dann vereinigt sich sowohl das Anion des Salzes mit den H-Ionen des Wassers, wie auch das Kation mit den OH-Ionen des letzteren; besitzt jedoch einer der Bestandteile eine gewisse Stärke, wie z. B. die Base in dem eben besprochenen Falle des KCy, so bleiben die OH-Ionen frei, und die Ionisation des Wassers wird durch die große Menge der OH-Ionen sehr zurückgedrängt; die hydrolytische Spaltung kann infolgedessen keinen so großen Betrag erreichen.

Durch die hydrolytische Spaltung werden eine Anzahl Erscheinungen aus der analytischen Chemie erklärt. Wenn man zu der Lösung eines Chrom- oder Aluminiumsalzes Schwefelammonium oder kohlensaures Ammoniak zufügt, sollten Cr- und Al-Sulfide oder Karbonate entstehen. Da jedoch sowohl die Base wie die Säure schwach ist, bewirkt der große Überschuß an Wasser eine vollkommene Spaltung dieser Salze, so daß H_2S oder CO_2 entweichen und die Base sich abscheidet.

Setzt man Salmiak zu einer alkalischen Lösung von Aluminiumhydroxyd, so fällt letzteres nieder; es verhält sich nämlich wie eine äußerst schwache Säure; daher wird das Ammoniumaluminat hydrolytisch vollständig gespalten. Aus demselben Grunde schlägt eine Salmiaklösung aus der Lösung eines Alkalisilikats freie Kieselsäure nieder. In beiden Fällen wirkt noch der Umstand mit, daß das bei der Hydrolyse zunächst entstehende NH_4OH sich fast ganz in NH_3 und H_2O spaltet (**234**).

Von Interesse ist das Verhalten des Silberborats. Wenn man zur konzentrierten Lösung eines Alkaliborats Silbernitrat gibt, so scheidet sich weißes Silberborat ab. In einer verdünnten Lösung dagegen gibt Silberborat einen graubraunen Niederschlag von Silberoxyd; daraus geht hervor, daß nur ein großer Überschuß von Wasser die vollständige Hydrolyse des Silberborats bewirkt.

Acidimetrie und Alkalimetrie. Theorie der Indikatoren.

240. Die Menge Säure oder Base, welche in einer Flüssigkeit vorhanden ist, kann am einfachsten maßanalytisch (**93**) bestimmt werden. Der Teil der Maßanalyse, welcher die hierfür in Anwendung kommenden Methoden umfaßt, wird als Acidimetrie und Alkalimetrie bezeichnet. Gesetzt, man wollte die Menge Salzsäure bestimmen, welche in einem gegebenen Volumen Flüssigkeit vorhanden ist. Man mißt dann ein bekanntes Volumen dieser Flüssigkeit ab, 50 oder 100 ccm u. s. w., je nach der vermutlichen Kon-

zentration, und fügt hierzu Natronlauge von bekanntem Gehalt, welche man aus einer Bürette langsam zufließen läßt. Wenn man den Punkt bestimmt, wo die Flüssigkeit neutral geworden ist, und die dafür erforderliche Anzahl Kubikcentimeter Natronlauge abliest, kann man daraus durch eine einfache Rechnung die Konzentration der Säure ableiten.

Um auf diese Weise die Konzentration einer Säure oder Lauge bestimmen zu können, muß man erstens im Besitz einer Lauge oder Säurelösung von bekannter Stärke sein und zweitens ein scharfes Kennzeichen haben, um wahrnehmen zu können, wann die Flüssigkeit gerade neutral geworden ist.

1. Bereitung einer Säure und einer Lauge von bekannter Stärke. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Häufig geht man hierfür von der Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ oder Weinsäure $C_4H_6O_6$ aus, weil diese feste kristallisierte Substanzen und leicht in vollkommen reinem Zustande erhältlich sind, so daß man durch Wägung auf einer feinen Wage die Säuremenge, welche man auflöst, sehr genau bestimmen kann. Man wägt also 1 Grammäquivalent = $^1/_2$ Mol. dieser Säuren (dieselben sind zweibasisch) ab, löst sie in Wasser auf und verdünnt, bis das Volumen der Flüssigkeit genau 1 Liter beträgt. Mit Hülfe dieser Normalsäure wird die Normallauge bereitet, indem man ein wenig mehr als 1 oder $^1/_2$ oder $^1/_{10}$ u. s. w. Äquivalent NaOH oder KOH (sehr geeignet ist auch $Ba(OH)_2$) in Wasser löst und diese Lösung auf die Normalsäure einstellt, d. h. den Gehalt durch Titrieren mit Normalsäure bestimmt und dann auf genau normal verdünnt.

Da das Einstellen auf $^1/_2$, $^1/_{10}$ u. s. w. normal, namentlich wenn es sehr genau sein soll, etwas umständlich ist, begnügt man sich zweckmäßigerweise gewöhnlich damit, der betreffenden Lösung nur annähernd die gewünschte Stärke von $^1/_2$, $^1/_{10}$ u. s. w. normal zu geben, ihren wirklichen Gehalt, ihren „Faktor“ jedoch genau zu bestimmen.

Unter dem Faktor einer Lösung versteht man die Zahl, welche angibt, wieviel Milligrammäquivalente 1 ccm der betreffenden Lösung enthält. Hat man z. B. 0·1024 Normalschwefelsäure, so enthält 1 ccm derselben 0·1024 Milligrammäquivalente Schwefelsäure. Den Faktor bestimmt man z. B. auf folgende Weise: Man löst eine abgewogene Menge reinen, wasserfreien Natriumkarbonats in Wasser, erhitzt zum Sieden und läßt vorsichtig aus der Bürette von der einzustellenden Schwefelsäure zufließen, bis die Flüssigkeit gerade neutral geworden ist. Man habe z. B. auf 0·1140 g Na_2CO_3 21·0 ccm der betreffenden Schwefelsäure verbraucht. 1 ccm der letzteren neutralisiert also $\frac{114 \cdot 0}{21 \cdot 0}$ mg Na_2CO_3, oder $\frac{114 \cdot 0}{21 \cdot 0 \times 53} = 0 \cdot 1024$ mg-Äquivalente, da das Äquivalentgewicht der Soda (d. h. $^1/_2 Na_2CO_3$) 53 beträgt. Da 1 Äqu. Soda durch 1 Äqu. Schwefelsäure neutrali-

siert wird, enthält also die Schwefelsäure pro Kubikcentimeter 0·1024 mg-Äquivalente, d. h. ihr Faktor ist 0·1024.

Häufig rechnet man auch mit dem Faktor, welcher die Anzahl der gelösten Millimole pro Kubikcentimeter angibt.

Beispiel. Man habe aus einem Ammoniumsalz das Ammoniak durch Erhitzen mit Kalilauge ausgetrieben und in 50 ccm vorgelegter Schwefelsäure vom Faktor 0·1024 aufgefangen. Man findet durch Titration, daß noch 26·6 ccm Schwefelsäure unverbraucht waren. Wieviel NH_3 enthält das Destillat? Das überdestillierte Ammoniak hat 50—26·6 = 23·4 ccm der Schwefelsäure neutralisiert. Seine Menge beträgt daher $23 \cdot 4 \times 0 \cdot 1024 \times 17 = 40 \cdot 7$ mg NH_3 ($NH_3 = 17$).

Übrigens gibt der Faktor auch direkt an, wieviel Kubikcentimeter man zusetzen muß, um die betreffende Lösung genau $^1/_{10}$ normal zn machen. 1000 ccm enthielten hier 102·4 mg-Äquivalente Schwefelsäure. Wenn die Lösung genau $^1/_{10}$ normal wäre, würden 1024 ccm 102·4 mg-Äquivalente enthalten. Demnach hat man nur 1000 ccm auf 1024 zu verdünnen.

Das Einstellen kann ferner auch in der Weise geschehen, daß man die saure Lösung, die eingestellt werden soll, zu einem Gemisch von KJ und KJO_3-Lösung fügt. Hierdurch werden HJ und HJO_3 frei, die sich sofort nach der Gleichung:

$$5KJ + KJO_3 + 6HX = 5HJ + HJO_3 + 6KX; \quad 5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J$$

umsetzen.

Für jedes Äquivalent Säure wird also 1 Atom Jod frei. Durch Titration mit Natriumthiosulfat wird die Menge des frei gewordenen Jods bestimmt. Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, ist aber nur für starke Säuren brauchbar.

2. Bestimmung des Punktes, wo die Flüssigkeit neutral wird. Da der Moment, wo die Flüssigkeit neutral wird, wenn Säure und Alkali zusammengegeben werden, sich durch keine äußere Erscheinung bemerkbar macht, setzt man eine sehr geringe Menge einer Substanz zu, deren Farbe bereits bei sehr geringer Überschreitung der Neutralität verändert wird. Derartige Stoffe sind Lackmus (blau durch Alkali, rot durch Säure), Phenolphtaleïn (rot durch Alkali, farblos durch Säure), Methylorange (gelb durch Alkali, rot durch Säure) und viele andere. Fügt man daher zu $\frac{\text{Alkali-}}{\text{Säure-}}$Lösung allmählich eine $\frac{\text{Säure-}}{\text{Alkali-}}$Lösung, so wird bei Anwesenheit dieser Stoffe ein Farbenumschlag wahrzunehmen sein, wenn die Neutralität gerade eben überschritten ist. Solche Farbstoffe nennt man Indikatoren. Dieselben sind meist von schwach saurer Natur (man hat auch einige schwach basische); der Farbenumschlag beruht darauf, daß sie in Salze übergehen, die anders gefärbt sind, als die freie Säure.

241. Vom Standpunkt der Ionentheorie aus ergibt sich folgende Theorie der Indikatoren: Bringt man ein paar Tropfen von dem Indikator in eine Säurelösung, so wird durch den großen Überschuß der letzteren die ohnehin bereits sehr schwache Ionisation

des Indikators so gut wie aufgehoben. Setzt man dann eine Base zu, so werden durch ihre OH-Ionen die H-Ionen der zu titrierenden Säure weggenommen. Ist diese sehr stark, so bleiben jedoch bis zuletzt genug H-Ionen in der Flüssigkeit, um eine einigermaßen starke Ionisation des Farbstoffes zu verhindern; erst der erste Tropfen überschüssigen Alkalis läßt die Anionen des Farbstoffes entstehen, weil dessen Alkaliverbindung stark dissoziiert ist. Der Farbenumschlag ist also scharf; denn er wird gerade durch die verschiedene Farbe des nicht ionisierten Moleküls und des Anions verursacht. War dagegen die Säure schwach und nähert man sich dem Endpunkte der Titration, so sind nicht genug H-Ionen vorhanden, um die Ionisation des Farbstoffes völlig zu unterdrücken. Infolgedessen werden neben dem nicht dissoziierten Farbstoff bereits seine Anionen entstehen, ehe der Endpunkt der Titration erreicht ist, mit andern Worten: der Farbenumschlag wird unscharf und dadurch der Endpunkt unsicher.

Will man eine schwache Säure titrieren, so muß man — nach dem Vorstehenden — einen Indikator wählen, der viel weniger stark ionisiert ist als die Säure selbst, und dessen Alkalisalze stark genug ionisiert sind, um einen deutlichen Farbenumschlag zu bewirken. Zu diesem Zwecke kann man das Phenolphtaleïn benutzen, dessen undissoziierte Molkeküle farblos und dessen Anionen rot sind. Essigsäure z. B. läßt sich damit gut titrieren, wenn man im Hinblick auf die oben entwickelten Gründe, eine starke Base zur Titration verwendet. Umgekehrt ist Phenolphtaleïn jedoch nicht geeignet, wenn man eine schwache Base zu titrieren hat. Ammoniak färbt eine Phenolphtaleïnlösung erst bei einem bestimmten Überschuß, weil die Ammoniumverbindung des Farbstoffes bei der großen Verdünnung, in der sie sich bei einer Titration befindet, nahezu vollständig hydrolytisch gespalten ist (**239**).

Will man eine schwache Base titrieren, so muß man als Indikator einen Farbstoff von relativ stark saurem Charakter nehmen, denn dann wird auch nahe dem Endpunkte der Titration (wenn also die Konzentration der Base gering geworden ist) das Salz des Farbstoffes nur in beschränktem Umfange hydrolytisch gespalten sein und daher die Farbe seiner Ionen noch vorherrschen. Dabei wird man für die Titration eine starke Säure anwenden müssen (Salzsäure, Schwefelsäure), um durch den ersten Tropfen nach dem Moment der Neutralisation die elektrolytische Dissoziation des Farbstoffes möglichst zurückzudrängen und dadurch der Lösung die Farbe des nichtionisierten Farbstoffes zu geben. Ein Indikator, der diesen Anforderungen entspricht, ist das Methylorange; man kann

damit Ammoniak sehr gut titrieren. Die Ionisation der andern Indikatoren liegt zwischen diesen beiden (Phenolphtaleïn und Methylorange) als äußersten Grenzen, und ihre Anwendbarkeit kann danach beurteilt werden.

Kupfer.

242. Dieses Metall kommt gediegen in den Vereinigten Staaten von Amerika, als Erz in Spanien, Schweden, im Ural, in Chile, Peru, China und Japan vor; es kristallisiert regulär. Die verbreitesten Kupfererze sind Rotkupfererz (Cu_2O), Malachit und Kupferlasur (beide sind basische Karbonate), Kupferglanz. CuS und namentlich Kupferkies $CuFeS_2$.

Die Gewinnung aus den schwefelfreien Erzen ist sehr einfach; dieselben werden mit Kohle geglüht, wodurch das Kupfer ausgeschmolzen wird. Wenn das Kupfererz Schwefel und auch Eisen enthält, ist die Verarbeitung komplizierter. Das zerkleinerte Erz wird dann zunächst geröstet; hierdurch wird CuS zum Teil in CuO übergeführt. Sodann wird mit Sand, kieselsäurehaltigen Flußmitteln und Kohle geglüht, wobei allein das Eisen, nicht das Kupfer, in Silikat verwandelt wird und in die „Schlacke“ (das geschmolzene Gemenge der Silikate) wandert. Dieser Prozeß wird solange wiederholt, bis das Erz eisenfrei geworden ist. Das resultierende Gemisch von CuO und CuS heißt Kupferstein. Durch anhaltendes Rösten und Glühen gewinnt man daraus das Schwarzkupfer:

$$2CuO + CuS = 3Cu + SO_2.$$

Zum Schluß wird mit Kohle erhitzt, um vorhandenes Kupferoxyd zu reduzieren, und das Garkupfer gewonnen.

Das so gewonnene Kupfer enthält manchmal noch geringe Mengen anderer Metalle. Um völlig reines Kupfer zu erhalten (welches z. B. für elektrische Anlagen gebraucht wird, da es besser leitet als unreines Metall), wird es elektrolytisch gereinigt. Wird eine Lösung von unreinem Kupfer elektrolysiert, so gelingt es unter bestimmten Bedingungen, reines Kupfer in kompakter Masse zu fällen, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben oder als Pulver niederfallen. Aus diesen Niederschlägen werden nicht unbeträchtliche Mengen Silber und Gold gewonnen. — Zur Ausführung dieses Reinigungsprozesses hängt man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfervitriollösung Platten von Rohkupfer abwechselnd mit solchen aus reinem Kupfer. Verbindet man nun die Rohkupferplatten mit dem positiven, die Reinkupferplatten mit dem negativen Pol der Stromquelle, so schlägt sich auf letzteren reines Kupfer nieder, während dafür von dem als Anode dienenden Rohkupfer die gleiche Menge sich auflöst. 1900 betrug die tägliche Produktion von elektrolytisch gereinigtem Kupfer in den Vereinigten Staaten von Amerika 573 000 Kilo (die Hälfte der Weltproduktion).

Physikalische Eigenschaften. Das Kupfer besitzt hellrote Farbe; es ist ziemlich hart, aber sehr dehnbar und biegsam. Es läßt sich zu sehr dünnem Draht ausziehen und zu äußerst dünnen Blättchen ausschlagen (unechtes Blattgold), welche grün durchscheinend sind. Spez. Gewicht 8·94, Schmelzpunkt 1045°.

Chemische Eigenschaften. In trockner Luft ist das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, in feuchter bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von basischem Kupferkarbonat, welche es vor weiterer Einwirkung der Atmosphäre schützt. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in CuO. Von Salpetersäure wird es leicht angegriffen (**120**), nicht von verdünnter Salzsäure. Schwefelsäure greift es bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht an, wohl aber bei höherer unter SO_2-Entwicklung (**78**). Von Ammoniak und Sauerstoff wird es zu einer blauen Flüssigkeit, Kupferoxydammoniak, gelöst. Aus der Lösung seiner Salze wird das Kupfer durch Eisen, Zink, Magnesium u. s. w. abgeschieden (**203**).

Anwendungen und Legierungen. Das Rotkupfer des Handels ist das Metall selbst; das so viel verwendete hellgelbe Messing ist eine Legierung von 1 Teil Zink und 2 Teilen Kupfer und ist härter als letzteres für sich allein. Neusilber besteht aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink. Das elektrische Leitvermögen desselben ändert sich wenig mit der Temperatur, weshalb man es für elektrische Widerstände benutzt. Über Bronzen siehe **199**.

Kupfer findet in der Galvanoplastik in großem Maßstab Verwendung. Eine metallene oder durch Überpinseln mit Graphit leitend gemachte Gips- oder Guttaperchaform wird mit einem Zuleitungsdraht versehen und als Kathode in eine Kupfersulfatlösung gebracht, in die als Anode eine Platte reinen Kupfers getaucht wird. Bei gut geregelter Elektrodenspannung löst sich das Kupfer und lagert sich auf der Form zusammenhängend ab, wobei alle Details der Matrize mit der größten Genauigkeit zum Vorschein kommen.

Verbindungen des Kupfers.

243. Das Kupfer bildet zwei Reihen von Salzen, die sich von den Oxyden Cu_2O Kupferoxydul und CuO Kupferoxyd ableiten.

Oxydulverbindungen des Kupfers.

Kupferoxydul Cu_2O kann aus Cuprisalzen auf verschiedene Weise gewonnen werden, z. B. durch Reduktion in alkalischer Lösung vermittelst Traubenzucker, Hydroxylamin, arseniger Säure u. a. Es bildet ein gelbrotes kristallinisches Pulver, welches sich bei gewöhn-

licher Temperatur an der Luft nicht verändert. In Ammoniak ist es löslich; diese Lösung färbt sich durch Sauerstoffabsorption rasch blau, indem das Kupferoxydul in Kupferoxyd übergeht. Schwefelsäure verwandelt dasselbe in Kupfersulfat und Kupfer:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

Man kann annehmen, daß hierbei zuerst Cuprosulfat entsteht, die Cupro-Ionen einer solchen Lösung jedoch direkt in Cupro-Ionen und nicht ionisiertes Kupfer übergehen: $2Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$.

Von Cuprosalzen sind nur die der Halogene bekannt. Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 und Cu_2J_2 sind sämtlich „unlöslich“ (vergl. 235); die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens ab.

Kupferchlorür, seiner Dampfdichte zufolge Cu_2Cl_2, entsteht, wenn eine Lösung von Kupferchlorid $CuCl_2$ mit Kupfer gekocht wird, oder wenn in ein Gemenge von Kupfersulfat- und Kochsalzlösung SO_2 bis zur Sättigung eingeleitet und die Flüssigkeit alsdann in Wasser gegossen wird. Es ist ein weißer kristallisierter Körper, der unter Wasser aufbewahrt werden muß, da er in feuchtem Zustande schnell Sauerstoff aufnimmt und grün wird infolge der Bildung von basischem Kupferchlorid $Cu{<}^{OH}_{Cl}$. Er schmilzt bei 430° und destilliert bei ca. 1000°. Er ist löslich in konzentrierter Salzsäure und Ammoniak; solche Lösungen sind anfangs farblos, nehmen aber sehr schnell infolge von Sauerstoffaufnahme (Bildung von Cupriverbindungen) eine blaue Farbe an. Diese Lösungen besitzen die Fähigkeit, Kohlenoxyd zu absorbieren, wobei eine unbeständige Verbindung, $Cu_2Cl_2 \cdot CO \cdot 2H_2O$, entsteht, welche in farblosen Blättchen kristallisiert. Solche Lösungen werden deshalb in der Gasanalyse zur Absorption dieses Gases benutzt.

Kupferjodür Cu_2J_2 entsteht, wenn einer Lösung von Kupfersulfat Jodkalium zugesetzt wird; die Hälfte des Jods wird hierbei frei:

$$2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Es ist anzunehmen, daß sich hierbei in der Lösung im ersten Augenblick Cuprijodid bildet (mit Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und J') und dann das zweiwertige Cupri-Ion in das einwertige Cupro-Ion übergeht.

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' = Cu^{\cdot}J + J.$$

Es tritt hierbei jedoch nach Ostwald ein Gleichgewichtszustand ein, da die Reaktion nicht vollständig verläuft, sondern noch Kupfer in Lösung bleibt; dies folgt unter anderm daraus, daß Kupferjodür von einer alkoholischen Jodlösung gelöst wird. Man hat daher:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \rightleftarrows Cu^{\cdot}J + J.$$

Nimmt man eines der Reaktionsprodukte, das freiwerdende Jod, weg (z. B. durch schweflige Säure), so wird die Reaktion wohl vollständig verlaufen können, umsomehr, als das Jod dann in J-Ionen übergeführt ist und daher die Konzentration eines der Komponenten auf der linken Seite der Gleichgewichtsgleichung erhöht und die Abscheidung des schwer löslichen Salzes dadurch vollständiger gemacht wird.

Kupfercyanür Cu_2Cy_2 kann auf analoge Weise wie Kupferjodür erhalten werden, nämlich durch Vermischen einer Kupfersulfat- und einer Cyankaliumlösung; die Hälfte des Cyans entweicht dabei als Cyangas:

$$2CuSO_4 + 4KCy = 2K_2SO_4 + Cu_2Cy_2 + Cy_2.$$

Das Kupfercyanür löst sich sehr leicht in überschüssigem KCy; hierbei entsteht ein gelbes Salz $2KCy, Cu_2Cy_2$ oder $K_2Cu_2Cy_4$ in dem ein komplexes Anion $(Cu_2Cy_4)''$ anwesend ist. Aus den Kupferionen wird durch Zusatz von KCy sehr vollständig dieses komplexe Ion gebildet; denn die Lösung gibt keine der gewöhnlichen Reaktionen auf Kupfer, selbst nicht mit Schwefelwasserstoff, obgleich CuS sich bereits bei sehr geringer Konzentration der Cu-Ionen abscheidet (73).

Kupferoxydverbindungen.

244. Kupferoxyd CuO ist ein schweres schwarzes Pulver, das man erhält, indem man Kupferpulver bei hoher Temperatur mit Sauerstoff in Berührung bringt. Durch Glühen des Nitrats oder durch Erhitzen des Hydroxyds oder des Karbonats kann es ebenfalls dargestellt werden. In fein verteiltem Zustande verdichtet es an seiner Oberfläche beträchtliche Mengen von Wasserdampf. In der organischen Analyse wird es sehr viel gebraucht.

Kupferhydroxyd $CuO \cdot nH_2O$ scheidet sich als flockiger, voluminöser blauer Niederschlag (Hydrogel) ab, wenn man der Lösung eines Kupfersalzes Kali oder Natron zusetzt. Beim Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag schwarz, indem er unter Wasserverlust in CuO übergeht.

Kupferchlorid $CuCl_2 + 2H_2O$ wird gewonnen, indem man Kupferoxyd oder Karbonat in Salzsäure auflöst. Es kristallisiert in blauen rhombischen Nadeln, welche durch anhängende Mutterlauge jedoch oft grün erscheinen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das wasserfreie Salz ist gelb. Die konzentrierte wäßrige Lösung ist grün, die verdünnte blau. Man kann letzteres auf die Spaltung des Salzes in seine Ionen zurückführen; denn alle verdünnten Kupferlösungen sind blau, unabhängig davon, an welche Säure das Metall gebunden ist. Hieraus folgt, daß das Cu-Ion einer Lösung blaue Farbe verleiht. Eine konzentrierte Lösung von $CuCl_2$

hat eine grüne Farbe, weil die gelbe des ungespaltenen Salzes mit die blaue der Ionen grün bildet.

Eigenartig ist die folgende Erscheinung. Wenn man einer Lösung von $CuCl_2$ soviel Wasser zusetzt, daß sie gerade blau ist, und sie dann erwärmt, wird sie grün. Zufolge der vorstehenden Erklärung des Farbenwechsels muß daher die elektrolytische Dissoziation durch Erwärmen zurückgehen; nach dem Prinzip vom beweglichen Gleichgewicht (103) erfordert dies wiederum, daß die Ionisationswärme positiv ist, mit andern Worten, daß Wärme entwickelt wird, wenn das Salz sich in seine Ionen spaltet. In der Tat hat ARRHENIUS dies für einige Salze nachgewiesen, z. B. für $CuSO_4$, so daß man das gleiche auch hier annehmen darf.

Beim Vermischen einer Kupfersulfatlösung mit einer konzentrierten Kochsalzlösung wird die Farbe grün infolge Bildung von Molekülen $CuCl_2$; dies wird überhaupt dann eintreten müssen, wenn ein Überschuß von Cl-Ionen in eine Kupferlösung hineingebracht wird, wie es auch die Erfahrung bestätigt.

Kupferbromid ist dem Chlorid analog; Kupferjodid ist nicht beständig, sondern zersetzt sich sofort in Jodür und Jod (243).

Kupfersulfat, Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$, ist das bekannteste Kupfersalz. Es wird im großen durch Rösten von Kupferglanz bereitet; es kristallisiert in großen blauen triklinen Kristallen, die bei 100° 4 Mol. H_2O abgeben, das fünfte erst oberhalb 200°. Das wasserfreie Kupfersulfat ist ein weißes Pulver, welches sehr begierig Wasser anzieht und dabei wieder blau wird. Bei 20° lösen 100 Gewichtsteile Wasser 42·31 Gewichtsteile des kristallisierten Sulfats. Es wird in großer Menge für galvanoplastische Zwecke (242) verwendet.

Kupfernitrat $Cu(NO_3)_2$ kann mit 3 und 6 Mol. Wasser kristallisieren und ist dunkelblau.

Kupferkarbonat. Das normale Salz ist nicht bekannt, wohl aber basische Salze.

Kupferarsenit $CuHAsO_3$ wird unter dem Namen SCHEELES Grün als Farbstoff verwendet; Schweinfurter Grün ist eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer. Obgleich beide sehr giftig sind, werden sie doch noch für Tapeten, Kattundruck und dergl. verwendet (157).

Kupfersulfid CuS wird aus einer Kupferlösung durch H_2S als schwarzer Niederschlag gefällt. Im feuchten Zustande oxydiert es sich an der Luft langsam zu Kupfersulfat. Im Wasserstoffstrom erhitzt gibt es Kupfersulfür Cu_2S und Schwefelwasserstoff.

Kupfersalze und Ammoniak. Beim Vermischen von Lösungen dieser Stoffe entsteht, wenn sehr wenig Ammoniak verwandt wird, zunächst ein Niederschlag von Kupferhydroxyd; von überschüssigem Ammoniak wird derselbe mit dunkelblauer Farbe gelöst.

Läßt man derartige Lösungen verdunsten oder fügt Alkohol hinzu, so kristallisieren ammoniakhaltige Verbindungen aus; eine solche ist z. B. $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$, welche beim Erhitzen auf 150° in $CuSO_4 \cdot 2NH_3$ übergeht. In der wäßrigen Lösung dieser Stoffe sind komplexe Ionen von Cu und NH_3 anzunehmen, da mit diesen Lösungen einige der gewöhnlichen Cu-Reaktionen ausbleiben, z. B. die Fällung mit Kali. Daß andere Reaktionen, wie die Fällung durch H_2S wohl eintreten, beweist, daß auch freie Cu-Ionen, obschon in geringer Konzentration, in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Silber.

245. Dieses Metall kommt gediegen in der Natur vor, zuweilen in Klumpen von 100 kg; wichtige Silbererze sind Silberglanz Ag_2S, Kupfersilberglanz $Cu_2S \cdot Ag_2S$, Rotgültigerz $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$. In kleinerer Menge wird es auch als Hornsilber AgCl angetroffen. Viele Bleierze enthalten kleine Mengen Silber, das zuweilen auch daraus gewonnen wird. Die hauptsächlichsten Lagerstätten finden sich in den Vereinigten Staaten von Amerika, Mexiko, Chile, Peru, Australien, Sachsen, Ungarn und Sibirien. Spuren von Silberverbindungen sind im Seewasser vorhanden.

Die Verhüttung des Silbers ist sehr kompliziert; es sind mehrere Prozesse in Gebrauch.

1) Die schwefelhaltigen Erze werden an der Luft geröstet, wodurch Ag_2SO_4 entsteht. Letzteres wird mit Wasser ausgezogen und aus dieser Lösung das Silber durch Eisen ausgefällt.

2) Das silberhaltige Erz wird mit Kochsalz geröstet, wodurch AgCl entsteht. Das Chlorsilber wird dann mittels Natriumthiosulfat in Lösung gebracht und aus der Lösung durch Schwefelnatrium das Sulfid niedergeschlagen. Das letztere wird durch Erhitzen auf hohe Temperatur in Metall übergeführt.

3) In Mexiko, wo Mangel an Brennmaterial ist, werden die feingepulverten Erze mit Wasser angerührt und dem Gemenge wird Kochsalz zugesetzt; das Ganze wird sorgfältig durchgemischt und auf einem mit Steinplatten gepflasterten Hofe (Patio) von Maultieren durchgetreten. Man setzt darauf Quecksilber sowie ein Gemisch von Ferri- und Kuprisalzen zu und läßt die Masse viele Tage hindurch in derselben Weise gehörig durcharbeiten. Das abgeschiedene Silber bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam; man gewinnt das Silber daraus, indem man das Quecksilber abdestilliert. Folgende Reaktionen spielen sich vermutlich bei diesem Prozeß ab:

$$2CuCl_2 + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2AgCl + S.$$

Das Kupferchlorür Cu_2Cl_2 löst sich in der Kochsalzlösung auf und wirkt auf eine weitere Menge Ag_2S ein:

$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl.$$

Das Chlorsilber löst sich in der Kochsalzlösung auf und hieraus wird das Silber durch Quecksilber abgeschieden, welches letztere hierbei in Kalomel übergeht.

4) Bleierze enthalten meistens auch etwas Silber; bei der Verhüttung des Bleies geht das Silber vollständig in das Blei über und wird daraus auf folgende Weise gewonnen. Das silberhaltige Blei wird geschmolzen und langsam abgekühlt. Wie aus einer verdünnten Salzlösung beim Abkühlen reines Eis auskristallisiert, scheidet sich hier silberfreies Blei in Kristallen ab. Diese werden abgeschöpft und dieses Verfahren — nach seinem Erfinder Pattinsonieren genannt — solange fortgesetzt, bis der Silbergehalt des Bleies ca. 0·1 % beträgt. Dieses „Werkblei" wird darauf dem **Kupellationsprozeß** unterworfen, d. h. das Blei wird in einem Gebläseflammofen (Treibherd, Fig. 63) geschmolzen, dessen Boden aus einer porösen Masse besteht („Abtreiben" des Bleies). Das Blei wird zu leicht schmelzbarem PbO (Bleiglätte) oxydiert, welches zum Teil durch seitliche Öffnungen (Glättegassen) aus dem Ofen abgelassen wird, zum Teil von dem porösen Material des Kessels aufgesaugt wird. Gegen das Ende des Prozesses schwimmt auf dem geschmolzenen Silber nur noch eine dünne Schicht von Bleiglätte, welche bald hier, bald dort zerreißt und sich wieder neu bildet, wobei die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers zum Vorschein kommt („Blicken des Silbers"). Schießlich bleibt das Silber metallisch zurück.

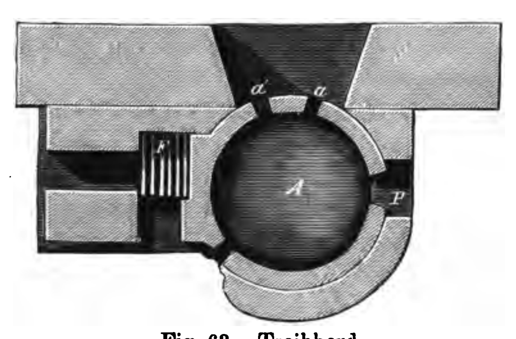


Fig. 63. Treibherd.
Feuerung bei *F*, Herdsohle *A*, Gebläseformen (=rohre) bei *a* und *a'*; bei *P* wird das Werkblei zugegeben. Der Herd wird oben durch eine Haube bedeckt.

Eine andere Methode beruht auf der Tatsache, daß das Silber sich sehr leicht in geschmolzenem Zink löst, und Zink von geschmolzenem Blei nur sehr wenig aufgenommen wird. Man kann daher das geschmolzene Blei mit geschmolzenem Zink „ausschütteln" (s. „Org. Ch." *28*). Die Ausführung ist wie folgt: Man setzt dem silberhaltigen geschmolzenen Blei Zink (welches 0·5 % Al enthält) zu und rührt um. Das geschmolzene Zink nimmt den größten Teil des

Silbers aus dem Blei auf und schwimmt auf der geschmolzenen Masse. Es wird abgeschöpft und in Platten gegossen, welche als Anoden der Elektrolyse unterworfen werden. Auf der Kathode schlägt sich nahezu reines Zink nieder, während ein bleihaltiges Silberpulver mit 70—80% Ag niederfällt, welches direkt auf den Treibherd gelangt.

Das reine Silber des Handels enthält meistens ein wenig Kupfer und andere Metalle; chemisch rein wurde es von Stas erhalten, indem dieser das Hüttenprodukt in Salpetersäure löste und mittels Salzsäure als Chlorsilber fällte; dieses wurde dann durch Kochen mit verdünntem Kali und Milchzucker reduziert und zum Schluß in der Knallgasflamme in einem Apparat aus Kalk destilliert.

Physikalische Eigenschaften. Das Silber kristallisiert in regulären Oktaëdern; es ist weiß, von allen Metallen der beste Leiter für Wärme und Elektrizität und sehr dehnbar; es hat das spez. Gewicht 10·5, schmilzt bei 954° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in Form eines blauen Dampfes (Stas). Geschmolzenes Silber absorbiert Sauerstoff, läßt denselben jedoch im Moment des Festwerdens wieder entweichen (**9**).

Chemische Eigenschaften. Das Silber gehört zu den edlen Metallen; hierunter versteht man solche, welche sich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur direkt mit Sauerstoff (unter gewöhnlichem Drucke) vereinigen. Bei höherem Druck und höherer Temperatur verbindet sich Silber jedoch direkt mit Sauerstoff, wobei das Gleichgewicht:

$$2Ag + O \rightleftarrows Ag_2O$$

entsteht.

Von Salpetersäure wird Silber bei gewöhnlicher Temperatur leicht angegriffen, von Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur; von Salzsäure wird es sehr wenig angegriffen.

Anwendungen; Legierungen. Reines Silber findet wenig Verwendung; seine Legierungen dienen dagegen zur Herstellung von Eßgeräten und Schmuckgegenständen und zur Prägung von Münzen. Für diese Zwecke wird es mit Kupfer legiert. Silberne Gegenstände enthalten meist 75% Silber; die deutschen Silbermünzen und die vieler andrer Staaten bestehen aus 90% Silber und 10% Kupfer; der englische Schilling enthält 92·5% Ag. Durch den Kupfergehalt wird das Metall härter.

Der Marktpreis des Silbers, d. h. die Goldmenge, für welche man 1 Kilo Silber kaufen kann, ist in den letzten Jahrzehnten enorm gesunken. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht sowohl in den chemischen Verbesserungen der Silbergewinnungsprozesse, als vielmehr darin zu erblicken, daß namentlich in Amerika (Südamerika, Mexiko, Vereinigte Staaten) sehr silberreiche Erze in großer Menge



aufgefunden wurden. Während der Preis eines Kilos Silber noch 1870 ca. 180 Mark betrug, schwankt er gegenwärtig um etwa 80 Mark herum. Im Deutschen Reiche werden aus 1 Kilo Silber 200 Mark Scheidemünze geprägt.

Beträchtliche Mengen von Silber werden zum Versilbern von anderen Metallen u. s. w. verbraucht. Dies erfolgt auf galvanoplastischem Wege (**242**). Der zu versilbernde Gegenstand bildet die Kathode, eine Silberplatte die Anode; die Lösung besteht aus Cyansilber, gelöst in einem Überschusse von Cyankalium.

Verbindungen des Silbers.

246. Von Oxyden sind bekannt: Ag_4O Silbersuboxyd (sehr unbeständig), Ag_2O Silberoxyd, von dem sich die Salze des Silbers ableiten, und AgO Silbersuperoxyd (aus Ozon und Ag entstehend).

Silberoxyd Ag_2O fällt als dunkelbrauner amorpher Niederschlag aus, wenn man die Lösung eines Silbersalzes mit karbonatfreiem Ätznatron oder Barytwasser u. s. w. versetzt. In Wasser ist es etwas löslich; (1 Teil in 15000 Teilen Wasser von Zimmertemperatur) in der Lösung ist wahrscheinlich Silberhydroxyd zugegen, denn sie reagiert alkalisch, muß also Hydroxylionen enthalten. Durch Messung der Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung hat man gefunden, daß nur ein Drittel der Moleküle ionisiert ist. AgOH ist daher keine so starke Base wie die Ätzalkalien, aber eine erheblich stärkere als Ammoniak. Feuchtes Silberoxyd (AgOH) zieht Kohlensäure aus der Luft an und die Silbersalze reagieren neutral, während die Salze der meisten andern Schwermetalle infolge von geringer hydrolytischer Spaltung in wäßriger Lösung saure Reaktion zeigen.

Durch Erhitzen auf 250° wird das Silberoxyd in die Elemente gespalten; von Wasserstoff wird es bereits bei 100° reduziert. In Ammoniak ist es leicht löslich, indem es ein komplexes Ion bildet.

Chlorsilber AgCl erhält man durch Fällen einer Silberlösung mittels Salzsäure oder vermittelst eines löslichen Chlorids wie NaCl und dergl.; es entsteht dann ein charakteristischer „käsiger" Niederschlag. In Wasser ist es sehr wenig löslich: 1 Gewichtsteil in 715800 Gewichtsteilen Wasser von 13·8°.

Wenn man eine Silberlösung vorsichtig mit einer Kochsalzlösung (oder mit einem andern Chlorid) vermischt, kann man einen Punkt treffen, wo die Flüssigkeit sowohl mit der einen wie mit der andern Lösung eine Trübung (von AgCl herrührend) gibt. Dies muß dem Umstande zugeschrieben werden, daß die Flüssigkeit mit AgCl gesättigt ist und kein anderes Silbersalz und auch kein Chlorid enthält. In Anbetracht der sehr starken Verdünnung einer solchen AgCl-Lösung (s. oben) darf man annehmen, daß das gelöste AgCl so gut wie vollständig in Ionen gespalten ist. Werden nun Ag- oder Cl-Ionen in

die Flüssigkeit gebracht, so wird die Ionisation des AgCl zurückgedrängt, es entstehen AgCl-Moleküle, welche nicht gelöst bleiben können, da die Lösung bereits mit solchen gesättigt ist.

Chlorsilber wird von Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat leicht gelöst, wobei komplexe Ionen entstehen.

Wenn eine Lösung von AgCl und NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln langsam verdunstet, so kristallisiert AgCl in schönen Oktaëdern aus. Aus einer wäßrigen Merkurinitratlösung werden die Silberhalogeniden in schönen Kristallen erhalten, welche die Eigentümlichkeit haben, sehr wenig lichtempfindlich zu sein.

Bromsilber AgBr ist noch weniger löslich als Chlorsilber und besitzt gelbliche Farbe; in Ammoniak löst es sich schwer, in Thiosulfat leicht auf. Jodsilber AgJ ist seinerseits bei gewöhnlicher Temperatur noch weniger löslich als Bromsilber; in Ammoniak ist es unlöslich; es ist von gelblicher Farbe. Bei höherer Temperatur schmelzen diese Halogenverbindungen und bilden nach dem Erkalten eine hornartige Masse, die sich mit dem Messer schneiden läßt (Hornsilber s. 245). Fluorsilber AgFl ist in Wasser viel mehr löslich als die drei vorgenannten Halogenverbindungen.

Kaliumsilbercyanid $KAgCy_2$ erhält man durch Zusatz von KCy zu einer Silberlösung; es ist in Wasser leicht löslich und wird in großen Mengen bei der galvanischen Versilberung verwendet. Beim Durchgange eines elektrischen Stromes scheidet sich nämlich an der Kathode primär Kalium ab, während das Anion $AgCy_2$ an die Anode wandert. Das Kalium fällt aber aus $KAgCy_2$ Silber aus:

$$K + KAgCy_2 = 2KCy + Ag.$$

Es scheidet sich sohin an der Kathode Silber ab, während das Anion $AgCy_2$ an der Silberanode ein Atom Silber zu AgCy auflöst und sich mit KCy wieder zum Doppelcyanid vereinigt; denn besteht die Anode aus Platin, so wird aus dem Anion $AgCy_2$ Cyangas frei und die Anode bedeckt sich mit Cyansilber, wodurch der Strom bald unterbrochen wird.

Alle Silbersalze, namentlich aber AgCl, AgBr und AgJ sind lichtempfindlich, d. h. sie werden durch das Licht, besonders durch die violetten und ultravioletten Strahlen des Spektrums zersetzt; hierbei wird Halogen frei, und die Farbe des Salzes wird zuerst violett, hernach schwarz. Ein solches geschwärztes Präparat läßt sich durch Chlor- bezw. Bromwasser wieder bleichen.

247. Auf dieser Eigenschaft des AgCl und AgBr beruht das Photographieren. Dasselbe wird der Hauptsache nach in folgender Weise ausgeführt.



Auf einer Glasplatte befindet sich eine „empfindliche Schicht“, d. h. eine Schicht von Bromsilber in Gelatine (seltener Kollodium).

Eine solche Platte („Trockenplatte“) wird in die Kamera gebracht und in dieser auf dieselbe ein Bild geworfen, welches auf das Halogensilber chemisch einwirkt. Zunächst ist alsdann noch kein Bild wahrzunehmen, dasselbe kommt erst beim „Entwickeln“ zum Vorschein. Zu diesem Zwecke wird die Platte in eine reduzierende Flüssigkeit gelegt, welche sehr verschiedene Stoffe enthalten kann: man verwendet z. B. als „Entwickler“ eine Lösung von Ferro-oxalat in überschüssigem Kaliumoxalat, häufig auch andere organische Verbindungen (Amidophenole u. a., s. „Org. Ch.“ *341*). Auf den Stellen der Platte, auf welche das Licht eingewirkt hat, wird nun, entsprechend der Intensität dieser Wirkung, mehr oder weniger Silber in Metallform als sehr feine schwarze Schicht frei, während das übrige Halogensilber von dem Entwickler nicht angegriffen wird. Dasselbe muß nun entfernt werden, da es sonst durch das Licht unter Silberabscheidung zersetzt wird. Die Platte wird zu diesem Zwecke in eine Lösung gebracht, welche Halogensilber löst, Silber jedoch nicht angreift. Hierfür bedient man sich einer Lösung von Natriumthiosulfat. Diese Operation heißt Fixieren des Bildes. Bis dahin müssen alle Operationen im Dunkeln ausgeführt werden. — Nach dem Fixieren liegt ein sogenanntes Negativ vor; d. h. man hat auf der Glasplatte ein Bild, welches an den Stellen dunkel ist, wo der Gegenstand belichtet war und umgekehrt.

Einen positiven Abdruck stellt man her, indem man das Negativ auf ein Papier mit lichtempfindlicher Schicht legt und das Ganze dem Tageslichte aussetzt. Die Stellen, wo auf dem Negativ das Silber niedergeschlagen ist, lassen das Licht nicht oder nur wenig (entsprechend ihrer Dicke) durch, wodurch ein positives Bild entsteht. Zum Schlusse wird auch das positive Bild fixiert, und zwar bringt man es zu diesem Zweck in ein Bad (Tonbad), das neben Natriumthiosulfat ein wenig Goldchlorid enthält. Letzteres verschönert den Ton der Photographie.

Der photographische Prozeß ist in seinen verschiedenen Stufen auch theoretisch sehr interessant. Deshalb soll hier etwas näher darauf eingegangen werden.

1. Herstellung der Platten. Hierzu werden Lösungen von Silbernitrat und Bromammonium, welche soviel Gelatine enthalten, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur erstarren, vermischt. Merkwürdigerweise wird hierbei nicht sofort eine Abscheidung von Bromsilber sichtbar, wie beim Vermischen entsprechender wäßriger Lösungen, sondern es bildet sich zwar Bromsilber, jedoch in so feiner Verteilung, daß es nur an einem schwachen Opaleszieren

der Masse zu erkennen ist. Nachweisen läßt sich die Gegenwart von AgBr jedoch durch Messung des elektrischen Leitvermögens. Wenn nämlich nicht AgBr, sondern noch Ag˙ und Br′ zugegen wären, so müßte das Leitvermögen viel größer sein als das dem Ammoniumnitrat entspricht, das beim Vermischen entsteht ($AgNO_3 + AmBr = AgBr + AmNO_3$). Tatsächlich ist das Leitvermögen jedoch nahezu gleich dem einer gelatinhaltigen Lösung dieses Salzes von gleicher Konzentration. Diese frisch bereitete Bromsilbergelatine ist verhältnismäßig wenig lichtempfindlich. Um letztere Eigenschaft zu erzielen, läßt man die Masse „reifen", indem man sie längere Zeit erwärmt. Sie wird dabei undurchsichtig und weißgelb. Die so erzielte Vermehrung der Lichtempfindlichkeit muß man dem Umstande zuschreiben, daß das Licht von der durchsichtigen Gelatine nicht genügend absorbiert wird, um seine volle Wirkung ausüben zu können, sondern letzteres erst dann eintritt, nachdem durch den Reifeprozeß die feineren Bromsilberteilchen sich zu größeren zusammengeballt haben, welche die Masse undurchsichtig machen und dadurch ihr Lichtabsorptionsvermögen erhöhen. Die gereifte Bromsilbergelatine wird auf die Platten gebracht.

2. Das latente Bild. Auf den Platten, welche dem Lichte ausgesetzt waren, ist Silbersubbromür Ag_2Br entstanden, nicht metallisches Silber, denn durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird das latente Bild nicht vernichtet. Beim Exponieren entsteht neben Silberbromür freies Brom; hat man in einem geschlossenen Apparat operiert, und bringt dies nun im Dunkeln, so bildet sich AgBr zurück. Es wird auch nicht alles AgBr zersetzt, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand: $2\,AgBr \rightleftarrows Ag_2Br + Br$, welcher umsomehr nach rechts verschoben ist, je intensiver die Belichtung war. Das Licht spielt bei dieser Dissoziation also dieselbe Rolle, wie bei andern Dissoziationen die Wärme. Das latente Bild bleibt monatelang unverändert, weil das freie Brom durch die Gelatine gebunden wird.

3. Das Entwickeln beruht nach einigen auf folgendem. Aus Silberbromür wird durch die Reduktionswirkung des Entwicklers sofort Silber abgeschieden, nicht aber aus Silberbromid, wenngleich auch dieses reduzierbar ist. Das System AgBr + Entwickler kann man vergleichen mit einer übersättigten Lösung, die nur dann festes Salz abscheidet, wenn sie mit „Keimen" in Berührung kommt (237). Solche Keime von metallischem Silber liefert das aus Ag_2Br abgeschiedene Silber. An diesem können sich nun weitere Silbermoleküle absetzen, dagegen nicht dort, wo sich anfänglich kein Ag_2Br befand, mit andern Worten, wo das Licht nicht eingewirkt hat. Nach dieser Keimtheorie wäre der Entwicklungsprozeß mit folgendem Experiment zu vergleichen: Man schreibe mit einem Stücke Alaun einige Buchstaben auf eine Glasplatte und lege diese in eine übersättigte Lösung desselben Salzes. Die Buchstaben werden sichtbar, indem sich nur auf ihnen Alaun absetzt.

Silbersulfat Ag_2SO_4 wird durch Auflösen von Silber in heißer konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Silbernitrat $AgNO_3$, durch Auflösen von Silber in Salpetersäure bereitet, kristallisiert isomorph mit Kalisalpeter in schönen rhombischen Kristallen. Es ist in Wasser sehr löslich (bei gewöhnlicher Temperatur in 0·5 Teilen); die Lösung reagiert neutral; es schmilzt bei 218°. In der Medizin wird es namentlich als Ätzmittel

häufig verwendet und führt auch den Namen Lapis infernalis oder Höllenstein.

Silbernitrat $AgNO_2$ entsteht beim Vermischen einer wäßrigen Alkalinitritlösung mit Silbernitrat als gelblicher Niederschlag; derselbe löst sich in kochendem Wasser und kristallisiert beim Abkühlen in schönen Nadeln.

Gold.

248. Das Gold kommt fast ausschließlich gediegen vor in Quarz- und Alluvialschichten, welche letztere durch Verwitterung der Quarzgesteine entstehen. Es findet sich in Ungarn, Siebenbürgen, dem Ural, in Sibirien, namentlich aber in Californien, Australien und Transvaal. Ferner wird Gold neuerdings in Alaska (am Klondyke) in großer Menge gefunden. Im Meerwasser sind Spuren von Gold nachgewiesen worden.

Die Goldproduktion der Welt ist in den letzten zehn Jahren fortwährend gestiegen. Ursachen sind Verbesserungen der Gewinnungsmethoden und Entdeckung neuer Lagerstätten.

Im Jahre 1900 war, bei einer Gesamtproduktion von 387000 Kilo, die Beteiligung der Hauptproduzenten folgende:

Vereinigte Staaten	117000 kg
Rußland	34000 „
Australien . . .	110600 „

An ihrer Spitze würde wahrscheinlich Transvaal stehen, wenn nicht politische Ursachen die Produktion dort vorübergehend lahmgelegt hätten.

Da die Goldmenge, die ein Kubikmeter Erz oder Gestein enthält, auch in den günstigsten Fällen nur sehr klein ist, ist es Aufgabe der metallurgischen Technik, das Metall aus diesen großen Massen von Gestein herauszuziehen.

In Transvaal geschieht dies in folgender Weise. Das Gold kommt hier in sogenannten „Riffen“ vor, Vertikalschichten, die sich im Quarzgestein befinden; dieselben sind selten mehr als 1 m dick, erstrecken sich jedoch in der Richtung Ost-West meilenweit hin; ihre Tiefe ist meist unbekannt. Diese Riffe werden mit Dynamit losgesprengt, die großen Stücke in schweren eisernen Apparaten bis ungefähr zur Größe eines Eies zerstoßen und dann unter das Stampfwerk gebracht. Die Stampfer bewegen sich in einem großen Trog, durch den eine reichliche Menge Wasser fließt. Dieses führt daraus einen feinen, goldhaltigen Schlamm mit; man läßt ihn über amalgamierte Kupferplatten fließen, die ein wenig geneigt liegen. Von dem Quecksilber wird das Gold festgehalten. Nach einiger Zeit werden die Platten abgeschabt und das Quecksilber abdestilliert, wobei das Gold zurückbleibt.

Auf diese Weise werden im günstigsten Falle 75 % des vorhandenen Goldes gewonnen; der ablaufende Schlamm (die „Tailings“) wird deshalb nochmals auf Gold verarbeitet, und zwar nach zwei Methoden, dem Cyanidverfahren von Mac Arthur oder nach dem „Chlorination“prozeß.

Für ersteren werden die Tailings drei Wochen lang mit einer 0·1 bis 0·01 %igen Cyankaliumlösung in Berührung gelassen. Unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft löst sich das Gold zu einem Cyandoppelsalz $KAuCy_2$ auf:

$$2Au + 4KCy + 2H_2O + O_2 = 2KAuCy_2 + 2KOH + H_2O_2.$$

Hierbei entsteht also Wasserstoffsuperoxyd, welches dann noch weitere Mengen Gold in Lösung bringt:

$$2Au + 4KCy + H_2O_2 = 2KAuCy_2 + 2KOH.$$

Aus dieser Lösung wird das Gold gefällt, indem man dieselbe über sehr feine Zinkspäne fließen läßt, auf denen sich das Gold als schwarzes Pulver absetzt, oder es wird die Lösung zwischen Stahlanoden und Bleikathoden der Elektrolyse unterworfen (Prozeß von Siemens & Halske). An der Anode entsteht Berliner Blau, welches wieder auf Cyankalium verarbeitet wird. An der Kathode schlägt sich das Gold nieder (247); durch Cupellieren wird es vom Blei getrennt.

Der Chlorinationprozeß gelangt zur Anwendung, um aus dem goldhaltigen Pyrit, der sich in den Tailings befindet, das Gold zu gewinnen. Durch einen mechanischen Schlemmprozeß wird zunächst der Pyrit von der noch anwesenden Gangart befreit; die so gewonnenen „concentrates“ werden zunächst geröstet (aus dem entstehenden SO_2 macht man Schwefelsäure), die Kiesabbrände werden mit Wasser angerührt und in die Mischung Chlor eingeleitet, wodurch $AuCl_3$ in Lösung geht; aus dieser Lösung endlich wird das Metall durch Ferrosulfat abgeschieden.

249. *Physikalische Eigenschaften.* Im reinen Zustande ist das Gold gelbrot, sehr weich (ungefähr so wie Blei) und im höchsten Maße dehn- und walzbar. Äußerst dünne Blättchen sehen in durchfallendem Lichte blau bis grünlich aus. Sein spez. Gewicht ist 19·265 bei 13°. Es ist ein sehr guter Leiter für Wärme und Elektrizität. Bei 1064° schmilzt es zu einer grünlichen Flüssigkeit.

Wenn man fein verteiltes Gold in äußerst dünner Schicht (mit Hülfe von Lavendelöl) auf eine Glasplatte aufträgt und diese in einem Muffelofen auf dunkle Rotglut erhitzt, zeigt das Gold im durchfallenden Lichte rosenrote Farbe. Beim Drücken mit einem Achatpistill geht dieses rote, rauhe Gold wieder in glattes, blau bis grün durchscheinendes über.

Chemische Eigenschaften. Das Gold ist der typische Vertreter der edlen Metalle; von Säuren wird es nicht angegriffen; nur von Chlorwasser, Königswasser und Cyankaliumlösung (bei Luftzutritt) wird es gelöst. Seine Verbindungen sind sämtlich sehr unbeständig; beim Erwärmen zersetzen sie sich unter Zurücklassung von Metall.

Anwendungen. Das Gold dient zur Herstellung zahlreicher Schmuckgegenstände und als Münzmaterial; das reine Metall ist hierfür jedoch zu weich; es wird deshalb mit Kupfer oder Silber legiert. Den Goldgehalt drückt man im gewerblichen Verkehr meist nach Karat aus; 24karätiges Gold ist reines Metall; goldene Gegenstände sind gewöhnlich 14- oder 18-karätig, d. h. auf 24 Gewichtsteile der Legierung enthalten sie 14 oder 18 Gewichtsteile Gold. Die deutschen Goldmünzen enthalten 90 % Gold und 10 % Kupfer.

Nach reichsgesetzlicher Bestimmung werden aus 1 kg feinen Goldes 279 Zehnmarkstücke geprägt. Demzufolge beträgt der Wert von 1 kg Gold etwa 2790 Mark. (Ein Zehnmarkstück wiegt 3·584 g Au + 0·398 g Cu = 3·982 g.) Zum Vergolden bedient man sich desselben elektrolytischen Prozesses wie zum Versilbern.

Gold- und Silberprobe.

Die älteste Probiermethode ist die mittels des Probiersteines oder Lydischen Steines, eines schwarzen jaspisartigen Quarzes. Dieser Stein muß von matt schwarzer Farbe, etwas rauh und durch Königswasser nicht angreifbar sein. Man reibt den zu untersuchenden Gegenstand auf dem Stein, wobei sich ein wenig von dem Metall als glänzender Strich darauf absetzt. Man vergleicht ihn mit dem Strich, welchen Probiernadeln von bekanntem Gehalt geben.

Bei Silberstrichen vergleicht man allein die Farbe. Ein geübter Beobachter vermag danach den Silbergehalt auf 0·15 bis 0·2% genau anzugeben.

Bei goldenen Gegenständen muß man wissen, ob der Zusatz an andern Metallen aus Kupfer, Silber oder beiden besteht. Den Strich kann man mit dem einer Probiernadel aus entsprechender Legierung vergleichen, wobei man sich an dessen Farbe hält. Die Striche werden dann mit einer dünnen Schicht Säure, bestehend aus 1 g HCl, 80 g HNO_3 und 100 g H_2O, bedeckt. Dieses Gemisch greift bei gewöhnlicher Temperatur Legierungen von 75% und höherem Goldgehalt nicht an. Unterhalb dieses Gehaltes kann man Gehaltsdifferenzen von 1% wahrnehmen. Diese Methode ist recht roh und wird gewöhnlich nur gebraucht, um einen angegebenen Goldgehalt zu kontrollieren. Bei hohem Gehalt ist sie sehr trügerisch; für Gold von der Qualität, welche für Schmucksachen und dergl. meist zur Verwendung kommt (ca. $^{585}/_{1000}$ Goldgehalt), ist sie jedoch sehr brauchbar.

Genau wird der Goldgehalt durch Kupellieren gefunden. Hierfür wird ein Teil des zu untersuchenden Gegenstandes in einem kleinen Muffelofen in einem porösen dickwandigen Tiegelchen aus Knochenasche mit Blei zusammengeschmolzen. Bei der hohen Temperatur oxydiert sich das Blei und etwa vorhandenes Kupfer und diese Oxyde schmelzen zugleich. Sie ziehen dabei in die Wand des Tiegels hinein. Wenn sie völlig aufgesaugt sind, kommt das edle Metall plötzlich mit prächtig glänzender Oberfläche zum Vorschein („Blicken" des Goldes). Der zurückgebliebene Metalltropfen besteht nur aus Gold und etwa vorhandenem Silber. Letzteres wird durch kochende Salpetersäure entfernt, nachdem das erstarrte Metallklümpchen zuvor zu dünnem Blech ausgewalzt worden ist.

Der Silbergehalt von silbernen Geräten wird gegenwärtig ausschließlich auf nassem Wege, nämlich durch Titrieren, bestimmt.

250. Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche vom Goldoxydul Au_2O und vom Goldoxyd Au_2O_3 abzuleiten sind.

Oxydulverbindungen.

Goldoxydul Au_2O wird durch Behandlung des Chlorürs mit verdünntem Kali erhalten; es bildet ein dunkelviolettes Pulver und zerfällt bei 250° völlig in seine Bestandteile.

Goldchlorür AuCl gewinnt man durch Erhitzen des Chlorids auf 185°. Es ist weiß und in Wasser unlöslich; beim Erhitzen spaltet es sich in die Elemente; beim Erwärmen mit Wasser liefert es 2Au und $AuCl_3$. — Goldjodür entsteht (analog wie Kupferjodür), wenn eine Lösung von Goldchlorid mit Jodkalium versetzt wird. — Das Golddoppelcyanür KCy·AuCy, bereitet durch Auflösen von Goldoxydul in Cyankalium, dient zum galvanischen Vergolden.

Bezüglich der Sauerstoffsalze des Goldoxyduls ist zu bemerken, daß nur einige Doppelsalze bekannt sind.

Oxydverbindungen.

Goldchlorid $AuCl_3$ entsteht durch Auflösen von Gold in Königswasser oder durch Einwirkung von Chlor auf das Metall. Es bildet eine rotbraune kristallinische Masse, welche an der Luft rasch zerfließt. Beim Eindampfen seiner Lösung zersetzt es sich bereits zu einem Teil, indem sich Cl_2 und AuCl bilden. Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man lange Nadeln, bestehend aus einer Verbindung $AuCl_3 \cdot HCl$, welche als Goldchlorwasserstoffsäure aufgefaßt werden kann. In der Tat sind viele Salze derselben bekannt, z. B. $KCl \cdot AuCl_3 + 2\,{}^1/_2 H_2O$, $NH_4Cl \cdot AuCl_3 + H_2O$, sowie viele mit organischen Basen. Diese Doppelsalze geben jedoch die gewöhnlichen Goldreaktionen; es ist daher in dieser Säure entweder kein komplexes Ion $AuCl_4'$ vorhanden oder letzteres ist sehr unbeständig. Goldchlorid ist auch in Alkohol und in Äther löslich.

Goldoxyd Au_2O_3 kann durch Fällen von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd gewonnen werden; aus dem Niederschlag läßt sich durch konzentrierte Salpetersäure das MgO entfernen, wobei Goldoxyd als ein braunes Pulver zurückbleibt. Bei 250° zerfällt es in die Elemente.

Behandelt man den durch MgO gefällten Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man ein gelbrotes Pulver von der Formel AuO_3H_3, das keine basischen, aber wohl saure Eigenschaften zeigt, da es sich wohl in Alkalien, nicht aber in Säuren löst. Von dieser Goldsäure sind Salze bekannt, welche sich von der Verbindung $Au(OH)_3 - H_2O = AuO \cdot OH$ ableiten. Kaliumaurat z. B. hat die Formel $KAuO_2 + 3H_2O$ und kristallisiert in gelben Nadeln. Noch viele andere Salze sind bekannt; der durch Magnesia entstehende oben angeführte Niederschlag kann als Magnesiumaurat $Mg(AuO_2)_2$ angesehen werden.

Goldsulfid Au_2S_3 wird durch Schwefelwasserstoff aus Goldlösungen gefällt; es ist schwarzbraun und löslich in Schwefelammonium.

Das Gold wird aus seinen Lösungen durch viele Reduktionsmittel metallisch gefällt; man kann sich zu diesem Zwecke des Ferrosulfats (248), der Oxalsäure u. a. bedienen. Wasserstoffsuperoxyd scheidet in alkalischer Lösung Gold rasch ab. Eine wäßrige Lösung metallischen Goldes kann man durch Zerstäuben von Golddraht mittels des elektrischen Lichtbogens unter Wasser darstellen. Sie hat eine blaurote Farbe. Kolloidale Lösungen und eine Anzahl Übergangsstufen von solchen „Pseudolösungen" (welche auch mit starker Vergrößerung diskrete Teilchen nicht erkennen lassen) zu eigentlichen Suspensionen sind auch von andern Metallen, namentlich vom Silber, Quecksilber und Platin, sowohl mit Hülfe von Reduktionsmitteln wie durch Zerstäubung dargestellt worden. Sie zeigen je nach Art der Bereitung verschiedene Färbungen.

Durch Zufügen von Zinnchlorür zu einer Goldlösung erhält man unter bestimmten Bedingungen einen purpurfarbenen Niederschlag, welcher den Namen Cassius Goldpurpur führt. Vermutlich besteht derselbe aus einem Gemenge von äußerst fein verteiltem Gold und dem Hydrogel der Zinnsäure.

251. Von den Alchimisten wurden viele Jahrhunderte hindurch Versuche angestellt, aus unedlen Metallen Gold zu machen; es braucht nicht erst gesagt zu werden, daß dies nicht gelang. Die Möglichkeit der Lösung dieses Problems muß gegenwärtig als sehr gering angesehen werden, da ja das Gold ein Element ist; aber unser Begriff Element ist relativ (8), nämlich abhängig von dem Maße unsrer Herrschaft über die Naturkräfte, so daß die Unmöglichkeit, das Gold zu zerlegen oder es aus andern Elementen aufzubauen, keineswegs als absolut sicher bewiesen gelten darf.

Während man jetzt jedem Metall feste, unveränderliche Eigenschaften zuerkennt, durfte es den Alchimisten bei ihren geringeren Kenntnissen wohl möglich scheinen, daß man die Eigenschaften der Metalle variieren könne. Da die Metalle zumeist nicht in reinem Zustande in der Natur vorkommen, sondern aus Oxyden oder Sulfiden gewonnen werden müssen, welche häufig verschiedene Beimengungen enthalten, so schrieb man den so gewonnenen Metallen, welche man nicht als eine Abscheidung aus den Erzen, sondern als eine Umwandlung der letzteren in Metalle betrachtete, auch verschiedene Eigenschaften zu; man unterschied z. B. viele Sorten von Blei, Silber, Kupfer u. s. w. Die Veränderlichkeit der Metalle war für die Alchimisten sozusagen das erste, was die Erfahrung sie lehrte; und allerdings, wenn man ein Stück Metall mit kleinen Mengen verschiedener andrer Stoffe zusammenschmilzt, so werden seine Eigenschaften (Farbe u. s. w.) andere. Man kannte zur Zeit der Alchimisten noch nicht den gegenwärtigen Begriff „Element"; dieser wurde erst von Boyle (1627—1691) eingeführt. Vorher herrschte ziemlich allgemein noch die Lehre des Aristoteles, nach der alle Stoffe aus Luft, Feuer, Erde und Wasser aufgebaut sein sollten. Um Gold zu machen, schien es daher nötig, die unedlen

Metalle von gewissen Eigenschaften zu befreien und dafür andere an die Stelle zu setzen. Was speziell die Metalle betrifft, so war bei den Alchimisten die Lehre verbreitet, daß das Quecksilber deren Grundstoff sei, welcher verschiedene Veränderungen erfahren habe. Um Gold aus Quecksilber zu machen, mußte man letzteres feuerfest machen und gelb färben. Bei vielen Alchimisten war übrigens die Überzeugung eingewurzelt, daß zum Gelingen „des großen Werkes" eine höhere Macht nötig sei.

Übersicht der Gruppe.

252. Die Metalle Kupfer, Silber und Gold bilden einen Übergang von den sehr schwer schmelzbaren Metallen Ni, Pd, Pt (VIII. Gruppe, letzte senkrechte Reihe S. 272) zu den leicht schmelzbaren Zn, Cd, Hg (II. Gruppe); ihre Schmelzpunkte liegen zwischen denen dieser beiden Gruppen. In der nachstehenden Tabelle ist eine Übersicht der physikalischen Konstanten dieser Metalle sowie der sich daran anschließenden Elemente Li und Na gegeben:

	Li	Na	Cu	Ag	Au
Atomgewicht	7·03	23·05	63·6	107·93	197·2
Spez. Gewicht . .	0·59	0·97	8·94	10·5	19·33
Schmelzpunkt . .	180	97·6	1050	954	1200
Farbe	weiß	weiß	rot	weiß	rot

Die Analogie in den chemischen Eigenschaften tritt hauptsächlich bei den Oxydulverbindungen hervor. Dieselben haben den Typus R_2O für die Sauerstoffverbindungen, RX für die Halogenide; die Halogenüre von Cu, Ag und Au sind sämtlich weiß und in Wasser unlöslich; sie sind isomorph mit NaCl.

Ferner bestehen einige Löslichkeitsanalogien; Lithiumkarbonat und -hydroxyd sind weniger löslich als die entsprechenden Natriumverbindungen; Kupferkarbonat und -hydroxyd sind unlöslich; die entsprechenden Silberverbindungen lösen sich ein wenig in Wasser. Das Sulfat des Natriums (3. wagerechte Reihe) kristallisiert vornehmlich mit $10\,H_2O$, das des Kupfers (5. Reihe) mit $5\,H_2O$, Ag_2SO_4 (7. Reihe) ist wasserfrei.

Für die Sauerstoffverbindungen ist eine regelmäßige Abnahme ihrer Beständigkeit zu konstatieren. Li_2O und Na_2O verändern sich nicht bei hoher Temperatur, CuO geht in Cu_2O über, Ag_2O und die Oxyde des Goldes spalten sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur in die Elemente.

Man kann jedoch nicht bestreiten, daß die Analogie zwischen diesen Elementen nicht so groß ist, wie innerhalb anderer Gruppen. Vor allem fällt ihre verschiedene Valenz auf und damit zusammen-

hängend die geringe Analogie in den Eigenschaften der höheren Oxydationsstufen; es ist dies einer der schwachen Punkte im periodischen System (vgl. 221).

Beryllium

253. gehört zu den selteneren Elementen; es kommt in dem Mineral Beryll $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 3(BeO \cdot SiO_2)$ vor; eine Modifikation desselben ist der Edelstein Smaragd, welcher durch Spuren einer Chromverbindung grün gefärbt ist. Der Chrysoberyll hat die Zusammensetzung $BeO \cdot Al_2O_3$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Berylliumverbindungen dient meistens der Beryll. Derselbe wird durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat aufgeschlossen und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Schwefelsäure behandelt, wodurch sich die Kieselsäure abscheidet. Durch Kristallisation wird nun die Hauptmasse des Aluminiums als Kali-Alaun entfernt, da dieser sich in kaltem Wasser ziemlich schwer löst. In der Mutterlauge bleibt Berylliumsulfat; sie wird mit einer heißen Lösung von Ammoniumkarbonat vermischt und dadurch Al und Fe ausgefällt, während in der Lösung nur Be bleibt. Nachdem diese Lösung mit Salzsäure angesäuert worden ist, schlägt man mit Ammoniak das Beryllium als Hydroxyd daraus nieder.

Das Metall hat man durch Erhitzen von $BeFl_2 \cdot 2KFl$ mit Natrium erhalten; es ist fest, dehnbar und hat das spez. Gewicht 1·64. Es zersetzt das Wasser nicht, selbst nicht bei 100°; bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert es sich nicht an der Luft. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht unter Wasserstoffentwicklung auf, verdünnte Salpetersäure greift es dagegen nicht an. Auch von Kali- und Natronlauge wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst, wobei Salze von der Formel $Be(ONa)_2$ entstehen; das Hydroxyd verhält sich demnach starken Basen gegenüber wie eine schwache Säure. Diese Eigenschaften entsprechen denen des Aluminiums; in 216 wurde bereits auf die große Analogie zwischen diesen beiden Elementen hingewiesen; sie tritt auch in den Verbindungen hervor. Berylliumkarbür z. B. entwickelt mit Wasser reines Methan, ebenso wie Aluminiumkarbür (178).

Man kennt nur ein Oxyd des Berylliums BeO (216). Dasselbe stellt ein weißes Pulver dar, welches geglüht in Säuren schwer löslich ist (ebenso wie Al_2O_3); man gewinnt es durch Erhitzen des Hydroxyds $Be(OH)_2$, welches aus der Lösung der Salze als weißer gelatinöser Niederschlag niederfällt. In Alkalien ist es wie $Al(OH)_3$ leicht löslich (vgl. oben). Von letzterm unterscheidet es sich jedoch in zwei Eigenschaften; es löst sich nämlich in kohlensaurem Ammonium (s. oben) und wird aus der Lösung in KOH oder NaOH durch anhaltendes Kochen wieder abgeschieden (vgl. bei Aluminium). Auch ist das Kaliumdoppeloxalat $K_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4$ in Wasser wenig löslich, während die entsprechenden Al- und Fe-Salze leicht löslich sind.

Berylliumsulfat $BeSO_4$ kristallisiert mit 4 oder $7H_2O$, im letzteren Falle isomorph mit $MgSO_4 \cdot 7aq$. Das Doppelsalz $BeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ist (wie Alaun) in kaltem Wasser schwer löslich. — Berylliumchlorid $BeCl_2$ muß aus dem Oxyd durch Erhitzen desselben mit Kohle im Chlorstrom dargestellt werden. Es kristallisiert mit $4H_2O$. — Berylliumkarbonat ist in Wasser löslich; es gibt sehr leicht CO_2 ab.

Die Berylliumsalze schmecken süß; daher rührt ein andrer, namentlich in Frankreich gebräuchlicher Name für das Element: Glycinium.

Magnesium.

254. Dieses Element kommt als Karbonat, Silikat und Chlorid in beträchtlichen Mengen vor. Magnesit ist $MgCO_3$; Dolomit $MgCa(CO_3)_2$. Silikate, die Magnesium enthalten, sind Asbest, Talk $Mg_3Si_4O_{12}$, Serpentin $H_2Mg_3Si_2O_8 + aq$, Speckstein, Meerschaum $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2aq$; in vielen andern Silikaten kommt es in kleinerer Menge vor (Hornblende, Augit, Turmalin). Natürlich vorkommende Salze sind noch die Staßfurter Abraumsalze Karnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6aq$, Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ und Kainit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6aq$. Durch die Verwitterung der Silikate gelangt das Magnesium in die Ackererde, aus der es von den Pflanzen (für deren Gedeihen dies Element unentbehrlich ist) aufgenommen wird; mit den Futterpflanzen gelangt es in den Tierkörper.

Das Metall wird im großen dargestellt; es wird, weil es mit intensivem Lichte verbrennt, zur Belichtung bei photographischen Aufnahmen (Blitzlicht), für Feuerwerkszwecke u. s. w. verwendet. Gegenwärtig wird es meist durch Elektrolyse von geschmolzenem Karnallit in einem Tiegel aus Gußstahl, der als negative Elektrode dient, dargestellt; als positive Elektrode wird Gaskohle verwendet. Es ist glänzend und silberweiß. Sein spez. Gewicht ist 1·75; es ist dehn- und ausziehbar und kommt in Draht- oder Bandform in den Handel, enthält dann aber häufig Zink. Es schmilzt bei 800° und destilliert bei Rotglut. An der Luft ist es recht haltbar, weil es sich bald mit einer zusammenhängenden dünnen Oxydschicht überzieht; bei höherer Temperatur verbrennt es unter Bildung von MgO. Wenn es bei beschränktem Luftzutritt erhitzt wird, verwandelt sich ein großer Teil in Nitrid Mg_3N_2, eine gelbgrüne Substanz. Kochendes Wasser zersetzt es langsam unter Wasserstoffentwicklung; in Säuren löst es sich leicht auf, wird jedoch durch Alkalien nicht angegriffen. Es ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, reduziert z. B. SiO_2 (**190**); auch brennt entzündetes Magnesium in Wasserdampf fort. Bei hoher Temperatur verbindet es sich auch mit Stickstoff (**107**).

Man kennt nur ein Oxyd des Magnesiums: MgO. Es entsteht beim Verbrennen des Metalles oder durch Erhitzen des Hydroxyds und des Karbonats. Es ist ein weißes, sehr leichtes Pulver, in der Medizin unter dem Namen Magnesia usta in Gebrauch; mit Wasser bildet es $Mg(OH)_2$.

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze durch Alkali gefällt. In Wasser ist es ein wenig löslich und färbt rotes Lackmuspapier blau; durch einen Überschuß von Alkali wird die Ionisation jedoch so zurückgedrängt, daß es

dann so gut wie vollständig ausfällt. Es ist nur eine schwache Base, jedoch noch stark genug, um CO_2 aus der Luft anzuziehen; in Ammoniumsalz löst es sich. Nach OSTWALD ist dies so zu erklären: Die Lösung eines Ammoniumsalzes enthält eine reichliche Menge von NH_4-Ionen. Wenn nun eine Substanz in diese Lösung hineingebracht wird, welche OH-Ionen abgibt, wie Magnesiumhydroxyd, so vereinigen sich die OH-Ionen mit den NH_4-Ionen zu NH_4OH oder etwa $NH_3 + H_2O$. Es verschwinden also OH-Ionen. Um das Gleichgewicht zwischen dem ungelösten Magnesiumhydroxyd und der Lösung herzustellen, muß aufs neue Hydroxyd sich auflösen, aber die so entstehenden OH-Ionen werden durch die NH_4Ionen wieder beseitigt. Ist genug von letzteren vorhanden, so wird der Prozeß fortschreiten, bis alles Magnesiumhydroxyd gelöst ist. Es ist somit klar, warum die Lösung eines Magnesiumsalzes in Gegenwart einer genügenden Menge Ammoniumsalz durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Magnesiumsalze.

255. Magnesiumchlorid $MgCl_2$ kristallisiert mit $6H_2O$ und ist sehr hygroskopisch; seine Gegenwart bewirkt es, daß gewöhnliches Kochsalz, welches meist etwas dieses Mg-Salzes enthält, an der Luft feucht wird. (Über die Verwendung dieses Salzes beim Solvay-Prozeß vergl. **226**, 2.) Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung entstehen $Mg\langle{}^{OH}_{Cl}$ und HCl; deshalb kann man Meerwasser wegen seines Gehaltes an Mg-Salz nicht für Dampfkessel benutzen, da die frei werdende Salzsäure das Eisen zu sehr angreifen würde. Von $MgCl_2$ sind viele Doppelsalze bekannt. Wasserfrei kann es durch Erhitzen von $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6aq$ erhalten werden. Es bildet dann eine blättrig kristallinische Masse, welche bei 708° schmilzt und bei heftiger Rotglut unzersetzt destilliert.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Bittersalz, wird in der Medizin verwendet; es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 150° verliert es 6 Mol. Wasser, das siebente erst oberhalb 200°. Es verhält sich hierin analog wie andere Sulfate, z. B. $ZnSO_4 \cdot 7aq$, $FeSO_4 \cdot 7aq$, und wie die von Nickel und Kobalt, die auch mit demselben isomorph sind. Eine weitere Analogie dieser Sulfate tritt darin hervor, daß sie mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze von demselben Typus $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6aq$ geben, die auch isomorph sind.

Magnesiumammoniumphosphat $MgAmPO_4 \cdot 6aq$ dient sowohl zur Abscheidung des Magnesiums, wie der Phosphorsäure aus ihren

Lösungen. Es ist in Wasser nicht völlig unlöslich, wohl aber in Ammoniak; die Ursache hierfür ist wiederum in der Zurückdrängung der Ionisation zu suchen. Völlig analog verhält sich das entsprechende Arsenat $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$.

Magnesiumkarbonat. Aus den Lösungen der Magnesiumsalze schlägt Soda ein basisches Karbonat nieder, $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 + 4aq$; das hierbei freiwerdende Kohlendioxyd hält einen Teil des Magnesiums als saures Karbonat in Lösung. Dieser Niederschlag heißt Magnesia alba. Das neutrale Karbonat kann man daraus bereiten, indem man Magnesia alba in Wasser suspendiert, CO_2 einleitet und stehen läßt; es kristallisiert dann $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ aus, welches durch Wasser jedoch leicht hydrolytisch gespalten wird, so daß wieder basisches Karbonat entsteht.

Calcium.

256. Calcium gehört zu den zehn Elementen, aus welchen die Erdrinde hauptsächlich besteht (8). Sehr groß sind die Mengen des natürlich vorkommenden Calciumkarbonats: Kalkstein, Kalkspat, Aragonit, Marmor, Kreide; Ackerboden, der eine gewisse Menge von kohlensaurem Kalk enthält, wird Mergelboden genannt. Calciumsilikate und namentlich Doppelsalze bilden die überwiegende Masse der Silikatgesteine. Ferner sind bedeutende Lager von phosphorsaurem Kalk, Phosphorit, Apatit u. s. w. bekannt. Als Sulfat kommt das Calcium in der Form von Gips und Alabaster vor. Auch im Tierreich finden sich große Mengen des Elementes: das Skelett der Wirbeltiere besteht in der Hauptsache aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk; die Schalen der Mollusken bestehen aus kohlensaurem Kalk, ebenso die Eierschalen. Für die Pflanzen ist Kalk einer der unentbehrlichen anorganischen Bestandteile.

Calcium kann am besten entweder durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Chlor- und Fluorcalcium (im Verhältnis 100 : 16·5) oder durch dessen Zersetzung mit Natrium bei Rotglut erhalten werden. Solch ein Gemisch schmilzt nämlich bedeutend niedriger wie die einzelnen Salze, wodurch einerseits die Operation erleichtert, anderseits der Verbrennung des gebildeten Metalles vorgebeugt wird. Wendet man in letzterem Falle einen Überschuß (das Dreifache der theoretischen Menge) von Natrium an, so löst sich das Calcium im geschmolzenen Natrium und kristallisiert beim Erkalten aus. Das Natrium läßt sich durch absoluten Alkohol entfernen, welcher Calcium bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr

wenig angreift. Calcium ist silberweiß, glänzend und schmilzt bei 760°; es ist schneidbar-weich und hämmerbar, jedoch weniger als Kalium und Natrium und von kristallinischem Bruch. Sein spez. Gewicht ist 1·78—1·87. Es zeigt relativ große Beständigkeit gegen Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod, welche alle erst bei höherer Temperatur mit dem Metall reagieren. Im Luftstrom verbindet es sich zugleich mit Sauerstoff und Stickstoff (**110**).

Oxyde und Hydroxyde des Calciums.

257. Calciumoxyd CaO, gebrannter Kalk, ungelöschter Kalk, wird technisch durch „Brennen" von Kalkstein (Steinkalk) oder Muschelschalen (Muschelkalk) bereitet. Der Kalkstein wird mit Kohle gemischt; durch die Hitze des Verbrennungsprozesses dissoziiert der kohlensaure Kalk in CaO und CO_2. Die Öfen sind meistens so eingerichtet, daß man oben das Gemenge von Brennstoff und Kalkstein in dem Maße ununterbrochen aufgibt, wie unten der gare Kalk ausgezogen wird. Calciumoxyd ist ein weißes amorphes Pulver, welches erst bei der Hitze des elektrischen Ofens schmilzt (**176**). Bei starkem Erhitzen mit einer Knallgasflamme strahlt es ein sehr helles weißes Licht aus (**13**). An der Luft zieht es Kohlendioxyd und Wasser an; die festen harten Stücke CaO, wie sie aus dem Ofen kommen, zerfallen dabei zu feinem Pulver.

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk, wird erhalten, indem man gebrannten Kalk mit Wasser „löscht". Unter starker Wärmeentwicklung entsteht das Hydroxyd. In Wasser ist es nur wenig löslich (Kalkwasser), mehr jedoch in kaltem als in warmem; die Löslichkeit ist groß genug, um die Fällung dieses Hydroxyds durch Ammoniumhydroxyd unmöglich zu machen, denn die Konzentration der OH-Ionen des letzteren ist zu gering, um mit derjenigen der vorhandenen Ca-Ionen den Wert des Löslichkeitsproduktes von $Ca(OH)_2$ zu erreichen. Durch Rotglühhitze wird es wieder in Oxyd zurückverwandelt.

Calciumhydroxyd wird mit Wasser und Sand zu einem dicken Brei, dem Mörtel, angerührt, welcher zum Verbinden der Mauersteine dient. Nach einiger Zeit wird die Masse an der Luft steinhart. Dies beruht auf Umwandlung von $Ca(OH)_2$ in Karbonat durch die Kohlensäure der Luft. Der Zusatz von Sand hat den Zweck, den Mörtel porös zu machen, so daß der Erhärtungsprozeß auch nach innen weiter geht. Dieser Prozeß geht sehr langsam vor sich; je älter das Mauerwerk ist, desto härter ist der Mörtel; die Bildung von Calciumsilikat scheint hierbei nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Wenn der Kalk Magnesia in einiger Menge enthält, löscht er sich nicht gut; er ist für Maurerarbeiten und zum Verputz nicht geeignet und wird magerer Kalk genannt, im Gegensatz zu dem gut löschbaren, der fetter Kalk genannt wird.

Zement enthält neben Kalk (50—60 %) hauptsächlich Kieselsäure (ca. 24 %) und Tonerde (ca. 8 %). Er wird dargestellt, indem man ein Gemenge von Kalkstein, Ton und Sand bei Weißglut brennt. An einigen Orten, z. B. im Brohltal (Rheinprovinz), kommt ein derartiges Gemenge natürlich als „Tuffstein" (gepulvert Traß genannt) vor. Zement wird in Berührung mit Wasser steinhart (Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel); dies beruht aller Wahrscheinlichkeit nach darauf, daß beim Behandeln mit Wasser Calciumaluminat gelöst wird und die Lösung nach einiger Zeit ein hydratisches Aluminat ausscheidet, welches viel schwerer löslich ist und die Bindung des Zements bewirkt. Nebenbei bilden sich unlösliche Calcium-Aluminiumsilikate.

Calciumsuperoxyd $CaO_2 + 8H_2O$ fällt nieder, wenn Kalkwasser mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt wird; es gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab.

Salze des Calciums.

258. Chlorcalcium $CaCl_2$ wird durch Lösen des Hydroxyds oder Karbonats in Salzsäure erhalten. Es kann mit verschiedenen Mengen Kristallwasser kristallisieren. Große Kristalle bildet das Hydrat $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Chlorcalcium ist sehr hygroskopisch; man benutzt es deshalb häufig, um Gase zu trocknen oder um organischen Flüssigkeiten (Äther, Schwefelkohlenstoff u. a.) darin gelöstes Wasser zu entziehen. Es schmilzt bei 719°. Mit Ammoniak verbindet es sich zu $CaCl_2 \cdot 8NH_3$; es kann deshalb nicht gebraucht werden, um dieses Gas zu trocknen.

Wenn kristallisiertes Calciumchlorid mit Eis gemischt wird, so fällt die Temperatur beträchtlich; sie erreicht $-48 \cdot 5°$. Von solchen „Kältemischungen" kennt man noch viele andere; am meisten gebraucht wird eine Mischung von Kochsalz und Eis, welche eine Temperatur von $-21°$ geben kann. Eis ist nicht durchaus für die Darstellung von Kältemischungen nötig. Gibt man z. B. Ammoniumnitrat mit dem gleichen Gewicht Wasser zusammen, so kann man Abkühlung bis auf $-15 \cdot 5°$ erreichen.

Um die Ursache dieser Abkühlung zu verstehen, greifen wir auf 237 zurück und nehmen den Fall an, daß Eis in eine gesättigte Salzlösung von 0° gebracht wird, welche überflüssiges festes Salz enthält, so daß sie stets gesättigt bleibt. Das System Lösung + Eis ist bei 0° nicht im Gleichgewicht, denn der Gefrierpunkt der Salzlösung liegt viel tiefer als 0°. Es kann deshalb nicht in seinem Zustande verbleiben, sondern es muß, damit das Gleichgewicht mit dem Eis als feste Phase erreicht wird, die Temperatur sinken, und dies ist nur möglich, wenn Eis schmilzt. Hierdurch wird Wärme verbraucht. Wenn

genug Eis zugegen ist, so kann durch dessen Schmelzen dem System so viel Wärme entzogen werden, daß der eutektische Punkt erreicht wird; denn nur da können Eis und Salz dauernd nebeneinander bestehen. Der eutektische Punkt ist somit der niedrigste, den das System erreichen kann. Nach **237** besteht zwischen den beiden Komponenten einer Lösung keine wesentliche Differenz; dies ergibt sich auch aus der Betrachtung von Kältemischungen, die kein Eis enthalten. Bringt man z. B. Ammoniumnitrat in Wasser, so liegt der Gefrierpunkt der Lösung viel tiefer als 0°. Hier verursacht der Wärmeverbrauch durch Auflösung des Salzes den Temperaturabfall, welcher zur Herstellung des Gleichgewichtes nötig ist. Soll dieser Abfall beträchtlich werden, so muß das Salz offenbar sehr löslich sein. In diesem Falle ist auch der eutektische Punkt die niedrigste Temperatur, welche die Mischung liefern kann.

Chlorkalk heißt das Produkt, welches man erhält, wenn über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur Chlor bis zur Sättigung geleitet wird. Welche Verbindung hierbei entsteht, ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht ganz sicher bekannt. Jedoch hat die Formel $Ca\!<\!{}^{OCl}_{Cl}$, nach welcher er ein gemischtes Salz der Salzsäure und der unterchlorigen Säure ist, viel für sich. Jedenfalls hat sie mehr Wahrscheinlichkeit als die Annahme, daß im Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium vorliege (**56**); denn man kann dem Chlorkalk mit Alkohol kein Chlorcalcium entziehen (während doch dieser letzteres leicht löst), und von einem Kohlensäurestrom wird fast alles Chlor ausgetrieben.

Chlorkalk wird in großen Mengen als Bleich- und Desinfektionsmittel benutzt. Er ist ein loses weißes Pulver, welches — infolge von Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft — nach Chlor riecht. Mit Säuren entwickelt er Chlor:

$$CaOCl + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

$$Ca\!<\!{}^{OCl}_{Cl} + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2 .$$

Beim Erwärmen einer Chlorkalklösung mit einem Kobaltsalz entwickelt sich Sauerstoff; man kann die Reaktion als eine primäre Oxydation von CoO zu Co_2O_3 auffassen, welches letztere hernach mit Chlorkalk Sauerstoff gibt unter Rückbildung von CoO, so daß letzteres scheinbar eine Kontaktwirkung ausübt.

Fluorcalcium $CaFl_2$ kommt in der Natur als Flußspat vor; derselbe bildet Würfel, die häufig schön fluoreszieren. Er ist in Wasser unlöslich. Bei Rotglühhitze schmilzt er und wird bei metallurgischen Prozessen öfter als Flußmittel verwendet. Künstlich erhält man ihn, indem man einer Lösung von Chlorcalcium NaFl zusetzt.

Calciumsulfat $CaSO_4 + 2H_2O$, Gips, findet sich in der Natur in großen Lagern (**256**). In Wasser ist Gips nur wenig löslich. Bei Erhitzen auf 110° verliert er Kristallwasser. Solcher gebrannter

Gips läßt sich mit Wasser zu einem bildsamen Brei anrühren, der bald erhärtet; hierauf beruht die Verwendung von Gips zur Herstellung von Abgüssen u. s. w.

Wenn man den Gips beim Entwässern zu stark erhitzt, verliert er die Fähigkeit sich mit Wasser zu vereinigen; der Gips ist „totgebrannt"; er ist dabei in eine andere (β-) Modifikation übergegangen, welche sich jedoch langsam wieder in die gewöhnliche (α-) Form zurückverwandelt. Jeder gebrannte Gips enthält auch etwas von der β-Modifikation; beim Anrühren mit Wasser vereinigt sich zunächst die α-Modifikation mit demselben, durch allmähliche Wasseraufnahme seitens der andern Modifikation nimmt die Härte des Gipses einige Zeitlang noch zu.

Daß überhaupt der Gips bei seiner Wasseraufnahme zu einer harten Masse erstarrt, statt einen losen Kristallfilz zu geben, wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß eine Gipslösung, welche in Bezug auf das wasserfreie Salz gesättigt ist (wo letzteres also die feste Phase darstellt), mehr Salz enthält, als wenn das wasserhaltige Salz die feste Phase ist. Mit dem wasserfreien Calciumsulfat bildet sich daher im Gipsbrei immer neue Lösung, die in Bezug auf die wasserhaltigen Kristalle übersättigt ist; die letzteren wachsen dadurch beständig und werden durch die neu sich ansetzenden Massen miteinander verkittet.

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ bildet sich beim Verwesen stickstoffhaltiger organischer Stoffe bei Anwesenheit von Kalk. Es kristallisiert mit $4H_2O$; das wasserfreie Salz zerfließt an der Luft und ist in Alkohol leicht löslich. Durch K_2CO_3 oder durch KCl wird es in Kalisalpeter umgewandelt (**229**).

Calciumphosphate. Das tertiäre Salz $Ca_3(PO_4)_2$ ist in Wasser unlöslich, ebenso das sekundäre Salz $Ca_2H_2(PO_4)_2$; das primäre Salz $CaH_4(PO_4)_2$ dagegen ist in Wasser leicht löslich; es wird unter dem Namen Superphosphat in großem Maß als Kunstdünger verwendet.

Die Fabrikation des Superphosphats besteht darin, daß man gemahlenen Phosphorit (auch wohl Knochenmehl) mit Kammersäure nach den Mengenverhältnissen der Gleichung:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

in einem gußeisernen Apparat mittels eines Rührwerkes sorgfältig durchmischt. Die anfangs halbfeste Masse wird nach kurzer Zeit fest, indem der entstehende Gips das Wasser der Kammersäure als Kristallwasser bindet. — Bei dem Mengen von Superphosphat und Ackererde geht das primäre Calciumphosphat in Lösung; da jede Ackererde kalkhaltig ist, geht es jedoch schnell wieder in unlösliches sekundäres oder tertiäres Phosphat über. Dem Anschein nach hat man also mit dem „Löslichmachen" der Phosphorsäure nichts gewonnen. Dennoch ist dies wohl der Fall; denn das Phosphat ist jetzt äußerst fein in der Erde verteilt und dadurch für die Pflanzenwurzeln viel zugänglicher, als wenn man die Ackererde nur mit tertiärem Phosphat vermengt.

259. Calciumkarbonat $CaCO_3$ ist dimorph: als Kalkspat rhomboëdrisch, als Aragonit rhombisch. Wenn man die Lösung eines Kalksalzes mit Soda versetzt, so fällt $CaCO_3$ und zwar anfangs



flockig voluminös nieder. Nach kurzer Zeit jedoch verwandelt sich der Niederschlag in ein feinkristallinisches Pulver. In Wasser ist es sehr wenig löslich; reichlicher wird es von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, wobei saures Calciumkarbonat entsteht; durch Kochen der Lösung wird letzteres zersetzt, CO_2 entweicht und neutrales Karbonat fällt kristallinisch nieder.

Beinahe jedes Fluß- und Quellwasser enthält mehr oder weniger große Mengen Kalk gelöst; derselbe ist darin als Gips oder als saures Karbonat anwesend. Erreicht der Gehalt daran eine gewisse Höhe, so gibt solches Wasser mit Seife keinen oder doch nur wenig Schaum; die Fettsäuren der Seife bilden mit dem Kalke weiße unlösliche Flocken; daher kann man mit sehr kalkhaltigem Wasser nur schlecht waschen. Man nennt ein solches Wasser **hart** im Gegensatz zu kalkfreiem (oder -armem) Wasser, welches **weich** genannt wird. Ist die Härte durch saures Karbonat (das auch wohl doppeltkohlensaurer Kalk heißt) verursacht, so wird durch fortgesetztes Kochen, indem $CaCO_3$ ausfällt, das harte Wasser in weiches verwandelt. Man spricht in diesem Falle von **temporärer Härte**. Ist die Härte des Wassers durch Gips verursacht, welcher beim Erhitzen nur zum Teil ausfällt (**236**), so spricht man von **permanenter Härte**. In Dampfkesseln und derartigen Apparaten setzt sich der kohlensaure Kalk fest an den Wänden als „Kesselstein" ab.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Calciumkarbonat in CaO und CO_2; man hat hier mit einem vollständigen heterogenen Gleichgewicht (**71**) zu tun; denn die Stoffe sind CaO und CO_2, die Phasen CaO, $CaCO_3$ und CO_2. In der Tat ist denn auch die Konzentration der gasförmigen Phase (die Dissoziationsspannung) bei einer bestimmten Temperatur konstant, daher unabhängig von der Menge jeder Phase. Vollständige Zerlegung in CaO und CO_2 kann nur dann eintreten, wenn die gasförmige Phase entfernt wird (so beim Kalkbrennen **257**), oder wenn ihre Spannung unterhalb der Dissoziationsspannung gehalten wird. Hält man umgekehrt die Spannung des CO_2 größer als die Dissoziationsspannung, so kann $CaCO_3$ sich nicht zersetzen; unter diesen Umständen ist es möglich, den kohlensauren Kalk zu schmelzen; beim Erstarren nimmt er kristallinische Struktur an und ist **Marmor**.

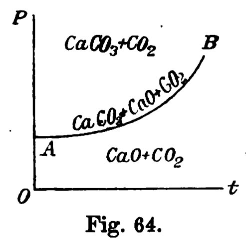


Fig. 64.

In der nebenstehenden Figur 64 möge *AB* die Dissoziationskurve des kohlensauren Kalkes in einem Koordinationssystem (p, t) vorstellen; nur entlang dieser Kurve sind die drei Phasen miteinander im Gleichgewicht; überschreitet man sie, so verschwindet eine der Phasen und

man gelangt entweder in das Gebiet der Phasen $CaO + CO_2$ oder in das von $CaCO_3 + CO_2$.

Calciumoxalat $CaC_2O_4 + 2H_2O$ fällt nieder, wenn man der Lösung eines Kalksalzes oxalsaures Ammonium zusetzt. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren. Dies ist ein gutes Beispiel für das in **146** Gesagte, daß nämlich in Wasser unlösliche Salze sich nur in solchen Säuren lösen, die stärker sind als die Säure des Salzes. Denn dem Leitvermögen zufolge ist die Essigsäure weniger, die starken Mineralsäuren mehr ionisiert als die Oxalsäure. Der Zusatz der wenig dissoziierten Essigsäure bewirkt nur in sehr geringem Umfange die Vereinigung der H- und C_2O_4-Ionen (Anionen der Oxalsäure), so daß auch nur sehr wenig CaC_2O_4 in Lösung zu gehen braucht, bis der Wert des Löslichkeitsproduktes wieder erreicht wird. Der Zusatz einer starken Mineralsäure dagegen bewirkt eine Vereinigung von H- und C_2O_4-Ionen in solchem Maße, daß das Löslichkeitsprodukt von CaC_2O_4 nicht mehr erreicht werden kann und letzteres daher völlig in Lösung gehen muß.

260. **Calciumsilikat** ist hauptsächlich deshalb wichtig, weil es einen Bestandteil des Glases bildet.

Das **Glas** ist ein Gemisch von Silikaten der Alkalien mit Kalk oder Bleisilikaten. Die Silikate der Alkalien sind in Wasser löslich, amorph und leicht schmelzbar. Ca-Silikate dagegen sind unlöslich, sehr schwer schmelzbar und vielfach kristallisiert. Durch Zusammenschmelzen von beiden erhält man eine unlösliche, amorphe, durchsichtige Masse von mittlerer Schmelzbarkeit, das Glas. Das Gemenge von reinem Sand, Kalk und Soda wird in feuerfesten Tiegeln (Häfen) eingeschmolzen.

Die Eigenschaften des Glases hängen in erster Linie von der Beschaffenheit der Materialien, dann von der relativen Menge, in der sie anwesend sind, ab. Indem man diese beiden Bedingungen variiert, hat man es in der Hand, Glas von sehr verschiedener Schmelzbarkeit, Härte, Glanz, Lichtbrechungsvermögen u. s. w. zu erzielen. Man unterscheidet zwischen leicht und schwer schmelzbarem Gas. Bleihaltige Gläser sind schmelzbarer. Einige der wichtigsten Glassorten sind:

Natronglas (Fensterglas) besteht aus Na- und Ca-Silikat; es ist leicht schmelzbar und wird zumeist für Gegenstände des täglichen Gebrauches verwendet.

Böhmisches Glas, **Kaliglas**, besteht aus K- und Ca-Silikat; es ist sehr schwer schmelzbar und wird für chemische Zwecke (Verbrennungsröhren u. dgl.) viel verwendet.

Kristallglas besteht aus Kalium- und Bleisilikat. Es ist weniger hart, ziemlich schmelzbar, stark lichtbrechend und erhält durch Schleifen einen schönen Glanz. Es wird deshalb für Luxusgegenstände und dergl. gebraucht. Bei hohem Bleigehalt ist es sehr schwer.

Flintglas besteht ebenfalls aus Kalium- und Bleisilikat. Es wird wie das **Kronglas**, das vorwiegend Kaliumsilikat enthält, zu optischen Zwecken gebraucht.

Neben den genannten Bestandteilen werden viele andere bei der Glasfabrikation verwendet, um dem Glase besondere Eigenschaften für bestimmte Zwecke zu verleihen. Durch Zusatz von Borsäure oder durch teilweisen Ersatz von Blei durch Thallium erhält Bleiglas noch stärkeres Lichtbrechungsvermögen. Zusatz von Tonerde Al_2O_3 verhindert oder verzögert das Brüchigwerden chemischer Glasutensilien und läßt den Ersatz von einem Teil des Alkalis durch Kalk zu. Einige Metalloxyde bilden gefärbte Silikate und werden deshalb der Schmelze beigemischt, um Glas zu färben (blau mittels Co, grün durch Cr oder Cu, gelbgrün fluoreszierend durch Uran u. s. w). Durch den Zusatz von Knochenasche $Ca_3(PO_4)_2$ oder von Zinnoxyd wird das Glas milchweiß und undurchsichtig.

Es folgen hier die Resultate einiger Analysen von Glassorten, welche ein ungefähres Bild von ihrer prozentualen Zusammensetzung geben.

Glassorte	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	PbO	Al_2O_3 und Fe_2O_3
Fensterglas .	70	—	13	13	—	1
Flaschenglas .	60	—	3	25	—	7
Kronglas . .	73	11·5	3	11	—	1
Flintglas . .	50	11	—	—	38	0·5

Gegen Wasser ist Glas im allgemeinen widerstandsfähig, doch wird es etwas davon angegriffen. Alte Fensterscheiben zeigen einen eigentümlich irisierenden Glanz, welcher davon herrührt, daß die oberste Schicht zersetzt, verwittert ist. Da es für genaue quantitative Analysen von großer Wichtigkeit ist, zu wissen, wieviel Glas gelöst werden kann, so hat man verschiedene Untersuchungen darüber angestellt, welche u. a. folgendes ergeben haben: Von dem Glas geht, solange es neu ist, recht viel in Lösung; diese Menge vermindert sich jedoch nach Verlauf einiger Wochen auf einen minimalen Betrag; im Anfang wird besonders Alkali aus der oberflächlichen Schicht weggenommen und die entstehende Lösung wirkt erst sekundär auf die Kieselsäure lösend ein. Um sich Glasgefäße zu verschaffen, deren Wandungen an Wasser nur noch sehr wenig abgeben, kann man dieselben eine Viertelstunde einem Dampfstrahl aussetzen, oder mehrere Wochen mit Wasser gefüllt stehen lassen, welches man von Zeit zu Zeit erneuert. Es entsteht dann an der Oberfläche eine dünne, an SiO_2 und CaO reiche Schicht, welche die darunter liegende Glasmasse vor der Einwirkung des Wassers schützt.

Daß Wasser Alkali aus Glas herauslöst, läßt sich leicht zeigen, wenn man feines Glaspulver mit Wasser anrührt. Die Flüssigkeit rötet alsbald Phenolphtalein sehr kräftig.

Das Glas ist der Typus einer amorphen Substanz. Solche Substanzen werden häufig als Flüssigkeiten mit sehr hoher innerer Reibung definiert, und das Verhalten des geschmolzenen Glases beim Erkalten bietet eine ausgezeichnete Illustration zu dieser Definition. Bei hoher Temperatur ist geschmolzenes Glas dünnflüssig; beim Sinken der Temperatur wird Glas zäher; zwischen dem ganz flüssigen und dem ganz „festen" gibt es eine kontinuierliche Reihe von halbflüssigen Zuständen. Es ist daher unmöglich eine Grenze zu bestimmen, von der ab die für Lösungen geltenden Gesetze anwendbar sind, z. B. das der Diffusion. Es scheint zweckmäßig, den „fest"-amorphen Zustand als flüssig aufzufassen im Gegensatz zum kristallinischen, welcher letztere wirklich fest ist, da er ganz andere Eigenschaften wie eine Flüssigkeit besitzt.

Im Glase haben wir weiter ein Beispiel einer festen Lösung. VAN'T HOFF versteht darunter alle festen Substanzen, welche aus einem homogenen Gemisch bestehen, wie verschiedene Metallegierungen u. a. Auch kristallisierte Körper können feste Lösungen bilden. Diese sind die Mischkristalle (**210**). Der Name „feste Lösung" ist daher gewählt, weil man an ihnen verschiedene Eigenschaften der flüssigen Lösungen wiederfindet, u. a. diese, daß auch eine feste Lösung gesättigt sein kann, was also darauf hinausläuft, daß bei einem höheren Gehalt, als der Sättigung entspricht, der feste Stoff inhomogen wird.

Schwefelcalcium CaS entsteht durch Glühen von Gips mit Kohle. Durch Behandlung mit Wasser entsteht $Ca(SH)_2$, Calciumhydrosulfid, welches sich beim Kochen seiner wäßrigen Lösung zersetzt. Das Sulfid (ebenso das von Ba und Sr) hat die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, wenn es zuvor dem Sonnenlichte ausgesetzt war.

Strontium

261. gehört zu den weniger häufig vorkommenden Elementen; die hauptsächlichsten Strontiummineralien sind Strontianit $SrCO_3$ und Cölestin $SrSO_4$. Seine Verbindungen sind denen des Calciums analog.

Das Metall ist durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorstrontium erhalten worden; es hat das spez. Gewicht 2·5; in den Eigenschaften entspricht es völlig dem Calcium.

Das Oxyd SrO entsteht durch Glühen des Hydrats oder Karbonats. Die Temperatur für die vollständige Dissoziation des letzteren liegt höher als die der entsprechenden Ca-Verbindung. Das Hydroxyd $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ ist in Wasser löslicher als $Ca(OH)_2$. Das

Chlorid $SrCl_2 + 6H_2O$ ist ebenfalls hygroskopisch; in Alkohol ist es löslich; man kann es daher mit Hülfe desselben von $BaCl_2$ trennen, welches darin unlöslich ist. Strontiumsulfat ist viel schwieriger löslich als Gips; bei 16·1° löst sich 1 Teil Strontiumsulfat in 10070 Gewichtsteilen Wasser (Gips in 543 Gewichtsteilen bei 15·2°); in einem Gemisch von Alkohol und Wasser ist es äußerst wenig löslich. Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$ ist unlöslich in Alkohol; darauf kann man eine Trennung von $Ca(NO_3)_2$ gründen, welches von Alkohol gelöst wird.

Strontiumsalze werden in der Feuerwerkerei verwendet, da sie einer Flamme prächtig karminrote Farbe verleihen.

Baryum.

262. Dieses Element kommt in gebundenem Zustande im Schwerspat $BaSO_4$ und Witherit $BaCO_3$ in recht beträchtlichen Mengen vor. Zur Darstellung anderer Baryumsalze kann man einfach das letztgenannte Mineral in Säure lösen; der Schwerspat muß zuvor durch Erhitzen mit Kohle reduziert werden, was vorteilhaft im elektrischen Ofen geschieht:

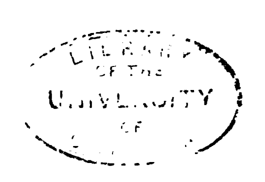
$$4BaSO_4 + 4C = BaS + 3BaSO_4 + 4CO$$
$$3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2.$$

Das Metall erhält man durch Elektrolyse einer gesättigten Chlorbaryumlösung, wobei eine Kathode von Quecksilber angewendet wird, welche das Baryummetall amalgamiert. Aus diesem Amalgam kann man das Metall gewinnen, indem man sehr langsam auf 1000° erhitzt und dann einige Zeit auf dieser Temperatur erhält. Das zurückbleibende Ba ist dann frei von Quecksilber; es ist weich wie Blei und silberweiß; es zersetzt Wasser energisch bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Sein spez. Gewicht ist 3·75.

Das Oxyd BaO wird durch heftiges Glühen des Nitrats oder Hydroxyds gewonnen; es verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu dem Hydroxyd $Ba(OH)_2$, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist (Barytwasser) und aus der heißen Lösung beim Abkühlen in schönen Blättchen kristallisiert, die 8 Mol. H_2O enthalten.

Baryumsuperoxyd BaO_2 entsteht durch Erhitzen des Oxyds in einem Sauerstoff- oder Luftstrom; trägt man es in verdünnte Schwefelsäure ein, so fällt $BaSO_4$ nieder und die Lösung enthält H_2O_2; wenn man hierzu wieder Barytwasser gibt, so fällt $BaO_2 + 8H_2O$ kristallisiert aus.

Baryumchlorid $BaCl_2 + 2H_2O$ ist nicht hygroskopisch wie $SrCl_2$ und $CaCl_2$. Das Nitrat $Ba(NO_3)_2$ kristallisiert wasserfrei.



Für das **Baryumsulfat** $BaSO_4$ ist seine außerordentliche Schwerlöslichkeit in Wasser und Säuren charakteristisch: bei 18·4° löst sich 1 Gewichtsteil in 429 700 Gewichtsteilen Wasser. Es wird als Farbe unter dem Namen **Permanentweiß** gebraucht. **Baryumkarbonat** gibt CO_2 nur bei sehr hoher Temperatur ab; erst bei andauerndem Erhitzen auf 1450° ist die Zersetzung vollständig.

Übersicht über die Gruppe der Erdalkalien.

In der nachstehenden Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften der Elemente dieser Gruppe zusammengefaßt.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Atomgewicht . . .	9·1	24·36	40·1	87·6	137·4
Spez. Gewicht . .	1·64	1·75	1·58	2·5	3·75
Atomvolumen . .	5·6	13·8	25·2	34·9	36·5
Farbe	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß

Bezüglich des spez. Gewichtes sei bemerkt, daß dieses nur für Ca, Sr, Ba ein regelmäßiges Anwachsen zeigt.

Was die chemischen Eigenschaften anlangt, so wurde vorhin angegeben, daß diese Elemente ausschließlich zweiwertig fungieren; alle Verbindungen der Gruppe haben daher denselben Formeltypus. Hinsichtlich der Löslichkeit der Sulfate ist eine regelmäßige Abnahme mit steigendem Atomgewicht zu konstatieren.

Wie in der ersten Gruppe die drei Elemente K, Rb, Cs stehen hier Ca, Sr, Ba nach ihren Eigenschaften einander nahe, während die beiden andern Glieder der Gruppe erheblich von ihnen abweichen. Wie das Lithium in einigen Beziehungen dem Magnesium entspricht, so hat Beryllium mit dem Aluminium Analogie.

Die Spektralanalyse.

263. Wenn man das Licht einer leuchtenden Gasflamme oder des Gasglühlichtes durch ein Prisma zerlegt, beobachtet man eine ununterbrochene Reihe von ineinander übergehenden Farben vom Rot durch Gelb, Grün, Blau zum Violett. Man nennt diese Erscheinung ein Spektrum und zwar, weil es nirgendwo unterbrochen ist, ein **kontinuierliches** Spektrum. Wir haben früher erwähnt, daß das Leuchten einer Gasflamme durch glühende feste Kohlen-

teilchen verursacht wird; allgemein hat sich gezeigt, daß glühende feste Stoffe ein kontinuierliches Spektrum geben.

Anders glühende Gase; zerlegt man z. B. das Licht, welches eine Bunsenflamme ausstrahlt, wenn darin Natrium-, Calcium- oder andere Salze verflüchtigt werden, so nimmt man nur an einigen Stellen schmale Lichtstreifen wahr, der Rest des Spektrums ist dunkel; man spricht in diesem Falle von einem Linienspektrum. Jedes Element zeigt eigene, ihm allein zukommende Spektrallinien; unterwirft man die glühenden Dämpfe eines Gemisches von Elementen der Beobachtung, so zeigt das Spektrum die Linien eines jeden derselben. Da man nun zur Beobachtung dieser Linien nur äußerst geringe Substanzen zu verflüchtigen braucht, so ergibt sich schon daraus, welche Bedeutung die von Bunsen und Kirchhoff eingeführte spektralanalytische Untersuchungsmethode haben muß.

Um die Spektra gut beobachten zu können, hat man eine Anzahl von Instrumenten konstruiert, die je nach dem Zweck, den

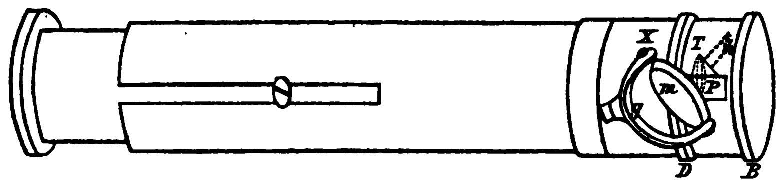


Fig. 65. Spektralapparat auf direkte Einstellung.

man im Auge hat, verschieden sind. Vogel hat einen für den Gebrauch im chemischen Laboratorium sehr geeigneten Apparat angegeben (Fig. 65); er stellt ein kleines Spektroskop auf direkte Einstellung dar, welches ein sehr helles Spektrum bei genügender Dispersion gibt. Am Ende *B* befindet sich der Spalt (in der Figur nicht zu sehen), welcher durch Drehen an dem Wulst *D* erweitert oder verengt werden kann. Der kleine Spiegel *m* dient dazu, Licht durch die Öffnung *P* auf ein kleines Hilfsprisma zu werfen, welches durch totale Reflexion dieses Licht in den Apparat bringt. Hierdurch kann das Licht, welches zu analysieren ist, mit dem Licht aus einer bekannten Quelle verglichen werden. Am entgegengesetzten Ende befindet sich das Okular, durch welches das Spektrum beobachtet wird. Für weitere Einzelheiten sei auf die Handbücher der Physik verwiesen.

Will man das Spektrum der Metalle beobachten, so müssen diese durch hohe Temperatur in Dampfform übergeführt werden. Dieses kann man auf zweierlei Weise erreichen. Einmal dadurch, daß man Salze der Metalle an einem Platindraht in eine farblose

Flamme bringt; durch die Hitze dissoziieren die Halogensalze; die Sauerstoffsalze werden zu Oxyden und diese durch die reduzierenden heißen Gase in Metalle übergeführt. Diese Methode ist sehr gut, wenn man eine große Menge Material zur Verfügung hat; ist dies nicht der Fall, so ist einem solchen Flammenspektrum ein Funkenspektrum vorzuziehen, denn durch letzteres lassen sich noch äußerst geringe Substanzmengen genau nachweisen. Weitere Vorteile des Funkenspektrums sind die größere Lichtintensität, die größere Bequemlichkeit der Handhabung und dergleichen mehr. Überdies liefern wegen der hohen Temperatur der Funken einige Elemente Spektra, welche dies in der Gasflamme nicht tun.

Ein Funkenspektrum kann man sehr einfach auf folgende Weise erhalten. In den Boden eines ca. 15 mm weiten Glasschälchens *n* (Fig. 66) ist ein Platindraht eingeschmolzen, welcher in einem Rohr *g* steckt, das Quecksilber enthält und mit dem negativen Pol eines Induktoriums verbunden ist. Über diesen Draht ist eine konische Kapillare *x* gestülpt, die ihn um ca. 0·5 mm überragt. Dem gegenüber befindet sich die positive Elektrode *d* in der Form eines Platindrahtes, welcher bis auf das kurze Ende *d* in ein (durch den Kork *a* gestecktes) Glasrohr eingeschmolzen ist. Gießt man die Salzlösung bis ungefähr zur halben Höhe in das Schälchen, so wird sie durch Kapillarwirkung bis in die Spitze von *x* gehoben und jeder Funke bringt ein wenig davon zur Verstäubung. Man hat auf diese Weise nur minimalen Substanzverlust und der Funke springt sehr regelmäßig über, so daß man die Beobachtung des Spektrums beliebig lange fortsetzen kann.

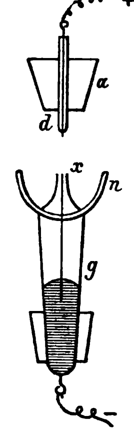


Fig. 66. Apparat zur Erzeugung von Funkenspektren.

Für die Untersuchung der Spektra von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, bedient man sich der Plückerschen (Hittorfschen, Geisslerschen) Röhren (Fig. 67). In diesen befinden sich Gase in sehr verdünntem Zustande. Verbindet man einen solchen Apparat mit



Fig. 67. Plückersches Rohr.

den Polen einer Induktionsmaschine, so wird das ganze Rohr inwendig erhellt, am stärksten in dem engen Teil. Dieser wird vor den Spalt des Spektroskops gebracht.

Einige Stoffe haben die Eigenschaft, bestimmte Farben voll-

ständig aufzusaugen, andere aber durchzulassen. Bringt man die Lösung eines solchen Stoffes vor den Spalt eines Spektroskops und läßt nun das Licht eines kontinuierlichen Spektrums hindurchgehen, so nimmt man im Spektrum dunkle Bänder oder Streifen wahr; man hat ein Absorptionsspektrum, welches für eine Anzahl von Stoffen sehr bezeichnend ist, indem es dieselben zu erkennen und zu unterscheiden ermöglicht.

264. Das Spektroskop ist für den Nachweis mancher Stoffe eines der empfindlichsten Mittel, welches man kennt. Man sieht dies leicht ein, wenn man erwägt, eine wie geringe Substanzmenge durch die Induktionsfunken verflüchtigt wird, deren Spektrum man beobachtet. Man gelangt dann zu Zahlen wie $0 \cdot 3 . 10^{-6}$ mg Natrium als Grenze für die noch wahrnehmbare Menge. Hierdurch ist es möglich geworden, Elemente zu entdecken, welche nur neben großen Massen von andern vorkommen und deshalb auf anderm Wege sehr schwer aufzufinden gewesen wären. Bunsen und Kirchhoff selber fanden so im Dürkheimer Mineralwasser Cäsium und Rubidium; um diese Elemente in der Form von Chloriden daraus abzuscheiden, nachdem ihre Anwesenheit spektroskopisch nachgewiesen war, mußten sie 44 000 kg Wasser eindampfen, welche 16·5 g eines Gemisches der Chloride gaben. Andere sehr seltene Elemente, welche spektroskopisch entdeckt wurden, sind Thallium, Indium, Gallium, Ytterbium, Skandium.

Die Spektra der Elemente haben ein sehr verschiedenes Aussehen, wie man sofort bei der Betrachtung der Tafel II erkennt. Die Zahlen bedeuten Wellenlängen des Lichtes, ausgedrückt in Zehntel Mikrons = 10^{-4} mm. Einige Spektra, wie das des Natriums, Thalliums, Indiums, zeigen nur eine deutliche Linie; andere, wie das des Baryums, Strontiums, Calciums und besonders das des Eisens, sind sehr kompliziert und bestehen aus sehr zahlreichen Streifen von ungleicher Intensität. Darunter sind einige, welche leicht wahrzunehmen sind und eine charakteristische Stelle einnehmen. So wird man z. B. Rubidium und Cäsium auf das bequemste spektroskopisch nachweisen können mit Hülfe ihrer beiden dicht nebeneinanderliegenden blauen Linien u. s. w.

265. Man hat sich wiederholt bemüht, zwischen der Lage der Spektrallinien eines Elementes oder zwischen der von verschiedenen Elementen derselben Gruppe einen Zusammenhang zu finden.

Lecocq de Boisbaudran hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Hauptlinien der Spektra der Alkalien und alkalischen Erden mit zunehmendem Atomgewicht nach dem Rot hin wandern. Die blauen Linien stehen beim Kalium dicht am Ultraviolett. Beim Rb und Cs dagegen rücken sie zum Rot hin; auch besteht hinsichtlich der Verteilung der Linien einige Analogie; letzteres gilt besonders von Ca, Sr und Ba.

Von Balmer und von Kayser und Runge sind numerische Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Linien, welche einem Element angehören, gefunden worden. Der erstgenannte Forscher fand, daß die Wellenlängen λ der Wasserstofflinien mit auffallender Genauigkeit durch die Formel:

$$\lambda = A\frac{n^2}{n^2 - 4}$$

wiedergegeben werden, in der A eine Konstante ist (= 3647·20) ist und n ganze Zahlen von 3 bis 15 bedeutet. Dieses Resultat spornte natürlich zur Untersuchung der Spektra anderer Elemente an, in der sich vornehmlich die beiden letztgenannten Forscher betätigt haben. Dabei ergab sich, daß die Beziehung zwischen den Linien nicht einfach wiederzugeben ist. Erstens mußte man sich einer Formel

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4}$$

bedienen, welche, wie man sieht, an Stelle einer Konstanten (wie die von Balmer) deren drei (A, B und C) enthält; dennoch gibt dieselbe die Wellenlänge nicht mit der Zuverlässigkeit wieder, wie Balmers Formel für das Wasserstoffspektrum. Überdies war es nicht möglich, durch eine derartige Formel das Spektrum des Metalles auszudrücken, sondern man mußte zu einer Verteilung auf Serien seine Zuflucht nehmen, für welche jedesmal die besonderen Werte von A, B und C berechnet wurden.

Endlich ergab sich noch, daß bei den Elementen der ersten Gruppe von Mendelejeffs System die Serien (jedes Element hat deren mehrere) nicht aus Linien, sondern aus Linienpaaren bestehen.

Derartigen Untersuchungen liegt die Vorstellung zu Grunde, daß man durch Einsicht in die Gesetze, nach denen sich einerseits bei demselben Stoff die Linien des Spektrums verteilen und anderseits die Verteilung von Stoff zu Stoff variiert, Aufklärung über die Natur und den Bewegungszustand der Atome erhalten werde.

266. Mit Hülfe der Spektroskopie ist es möglich geworden, festzustellen, welche Elemente auf den Himmelskörpern vorhanden sind. Wenn man das Licht der letzteren durch ein Prisma zerlegt, erhält man Linienspektra, und die Lage dieser Linien entspricht derjenigen irdischer Elemente. Besonders umfangreich ist diese Untersuchung bezüglich der Sonne ausgeführt worden. Das Spektrum dieses Himmelskörpers zeigt zahlreiche schwarze Linien, welche nach ihrem Entdecker Fraunhofersche Linien heißen; viele von ihnen entsprechen nach ihrer Lage genau denen irdischer Körper. Daß die Linien im Sonnenspektrum schwarz sind, erklärt man in folgender Weise: Die Sonne besteht aus einem sehr heißen Kern, welcher ein kontinuierliches Spektrum gibt. Derselbe ist von einer Atmosphäre glühender Dämpfe umgeben, deren Temperatur nicht so hoch ist wie die des Kernes. In dieser Hülle befinden sich die Elemente, deren an sich helle Linien im Sonnenspektrum dunkel gesehen werden. Das Licht des Kernes wird in dieser Atmosphäre zum Teil absorbiert, nämlich dasjenige von genau derselben Wellenlänge, wie es die Hülle selber ausstrahlt. Infolge der größeren In-

tensität des Kernlichtes müssen daher die Linien der Hülle auf dem hellen Hintergrunde dunkel erscheinen. Man kann diese Erscheinung in folgender Weise nachahmen. In eine farblose Gasflamme wird ein wenig Kochsalz gebracht, wodurch sie gelb wird. Im Spektroskop erblickt man eine helle gelbe Linie. Stellt man jedoch hinter die Natriumflamme eine Lichtquelle von höherer Temperatur und kontinuierlichem Spektrum, z. B. elektrisches Bogenlicht, und betrachtet jetzt die Natriumflamme durch das Spektroskop, so nimmt man ein kontinuierliches Spektrum des elektrischen Lichtes wahr, in welchem sich an der Stelle der Natriumlinie eine dunkle Linie befindet. Derjenige Teil des elektrischen Lichtes, welcher die Wellenlänge der Natriumlinie hat, wird von der Natriumflamme völlig absorbiert; die Lichtstärke der letzteren ist jedoch viel schwächer, so daß eine dunkle Linie auf dem hellen Hintergrunde des kontinuierlichen Spektrums entsteht.

267. Durch Vergleichen der FRAUNHOFERschen Linien mit dem Spektrum der irdischen Stoffe hat man gefunden, daß in der Sonnenatmosphäre vornehmlich Fe, Na, Mg, Ca, Cr, Ni, Ba, Cu Zn und H (letzterer in kolossaler Menge) vorkommen. Für die sämtlichen 450 Linien des Eisenspektrums sind die entsprechenden dunklen Linien im Sonnenspektrum gefunden worden.

Anderseits zeigt das Sonnenspektrum zahllose Linien von Stoffen, die wir auf der Erde nicht kennen.

Die Vermutung liegt nahe, daß manche der Elemente, von welchen diese Linien herrühren, bei genauerer Nachforschung auch auf der Erde anzutreffen sein werden, zumal, wenn man bedenkt, wie klein der uns bekannte Teil der Erdkugel noch ist (S. 8). Diese Vermutung ist in der Tat durch die Entdeckung des Heliums (111) bestätigt worden. Die Hauptlinie des letzteren D_3 (so genannt, weil sie nahe bei der mit D_1D_2 bezeichneten Doppellinie des Natriums liegt) beobachtete man sowohl im Spektrum der Sonne wie in dem vieler Fixsterne, ehe man das zugehörige Element auf der Erde kannte. Das Helium ist also auf den Gestirnen eher, als auf der Erde entdeckt worden. Auffallend sind die außerordentlich großen Massen, die, zufolge der spektrometrischen Beobachtungen, davon auf den Fixsternen vorhanden sein müssen, im Gegensatz zu der sehr geringen Menge, welche auf der Erde vorzukommen scheint.

Zink.

268. Die wichtigsten Zink-Mineralien sind Galmei ($ZnCO_3$) und Zinkblende (ZnS), auch „Blende" schlechtweg genannt. Dieselben werden hauptsächlich in Schlesien, England, Belgien und Polen gefunden. Um das Metall zu gewinnen, werden die Erze geröstet

(die Blende in den Schwefelsäurefabriken behufs Gewinnung von SO_2), wodurch Zinkoxyd erhalten wird. Dieses wird mit Kohle gemischt und erhitzt: es entstehen Kohlenoxyd und Zink, welches überdestilliert. In der Vorlage sammelt sich neben dem geschmolzenen Zink ein graues feines Pulver an, der Zinkstaub; derselbe ist ein Gemenge von Zinkoxyd und Zinkpulver und wird als energisches Reduktionsmittel im Laboratorium häufig benutzt.

Das Metall ist bläulichweiß; es hat das spez. Gewicht 6·9—7·2; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, bei 100—150° jedoch dehnbar; es läßt sich dann zu Platten auswalzen. Dadurch steigt das spez. Gewicht auf 7·2 und die Festigkeit des Metalles nimmt sehr zu. Bei 200° wird es aufs neue spröde und läßt sich leicht pulverisieren. Es schmilzt bei 433° und kocht bei 950°. Zinkdampf hat das spez. Gewicht 33·8 (H = 1); sein Molekulargewicht ist daher 67·6. Da sich unter Zuhülfenahme des Gesetzes von Dulong und Petit für das Atomgewicht 65·4 ergibt, so besteht das Molekül in Dampfform nur aus einem Atom. Das Gleiche gilt für die verwandten Metalle Cd und Hg. An der Luft ist das Metall beständig, weil es sich mit einer schützenden, fest anliegenden Oxydschicht bedeckt; Zinkstaub zersetzt Wasser. An der Luft bis zum Siedepunkt erhitzt, verbrennt das Metall unter intensiver Lichterscheinung zu Zinkoxyd. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst; bemerkenswert ist jedoch, daß ein Stückchen völlig reinen Zinkes in diese Säuren getaucht, bei gewöhnlicher Temperatur keinen Wasserstoff entwickelt. Wenn dieses Zinkstück jedoch mit einem Platinblech in Berührung gebracht wird, beginnt sofort eine Gasentwicklung, aber nicht von der Oberfläche des Zinkes her, sondern am Platinblech, während Zink in Lösung geht. In Ionenformulierung lautet der Prozeß

$$Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + 2H$$

und seine Erklärung ist dieselbe wie für den „Bleibaum" (**203**). In diesem Falle treibt das Zink also mit großer Kraft Kationen in die Lösung, während es selbst negative Ladung annimmt, durch welche Wasserstoffionen entladen werden können. Nur darin scheint eine Verschiedenheit zu liegen, daß diese H-Ionen sich am Platin statt am Zink entladen. Jedoch ist dieser Unterschied kein wirklicher; denn im Falle des Bleibaumes werden die neuen Bleiteilchen an den äußeren Partien desselben abgesetzt. Die vollkommene Analogie wird durch eine etwas veränderte Form des Experiments noch deutlicher. Wenn einerseits eine Platte von amalgamiertem Zink mit einem Platinblech durch einen Metalldraht verbunden und mit diesem zusammen in verdünnte

Schwefelsäure eingetaucht wird, so entwickelt sich Wasserstoff am Platinblech, und wenn man anderseits eine amalgamierte Zinkplatte und eine Bleiplatte verbindet und in eine Bleinitratlösung eintaucht, so werden die Bleikristalle durch Lokalwirkung zwar anfangs am Zink, aber nach einiger Zeit nur noch am Blei abgesetzt. In beiden Fällen geht die negative Ladung des Zinkes durch den Draht zur andern Platte, an der die Wasserstoff- bezw. Blei-Ionen sich entladen.

Zink findet zahlreiche Verwendungen. Zinkplatten werden sehr viel zur Dachbedeckung verwendet. Um das Rosten des Eisens zu verhindern, wird dieses häufig mit Zink überzogen; es heißt dann galvanisiertes Eisen. Ferner bildet Zink einen Bestandteil vieler Legierungen, so z. B. des Messings (**242**).

Zinkoxyd ZnO wird gewöhnlich durch Glühen von basischem Karbonat bereitet. Beim Erhitzen wird es gelb, desto intensiver je höher die Temperatur ist; beim Erkalten verschwindet diese Färbung jedoch wieder (**273**). Es dient als Malerfarbe unter dem Namen Zinkweiß.

Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ wird durch Alkalien aus der Lösung der Zinksalze als weiße gelatinöse Masse niedergeschlagen, die sowohl von Alkalien wie von Ammoniak gelöst wird, jedoch nicht von beiden aus der gleichen Ursache. Alkalien gegenüber verhält sich Zinkhydroxyd nämlich wie eine schwache Säure; es bilden sich Anionen ZnO_2'' und Kationen $2\dot{H}$, die mit der Base in bekannter Weise ein Salz $Zn(OK)_2$ bilden. Mit Ammoniak dagegen entsteht ein komplexes Zinkammoniakion, wodurch Lösung erfolgt.

269. Zinkchlorid $ZnCl_2$ kann durch Erhitzen von Zink im Chlorstrom oder durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhalten werden. Im letzteren Falle entsteht jedoch etwas Oxychlorid. $ZnCl_2$ schmilzt beim Erhitzen und destilliert bei 680°. Es ist sehr hygroskopisch und wird als wasserabspaltendes Mittel in der organischen Chemie vielfach verwendet. Wenn man Zinkoxyd zu einer konzentrierten Chlorzinklösung zugibt, erhält man eine weiche Masse, die jedoch durch Bildung von $Zn<^{OH}_{Cl}$ bald hart wird. Mit Ammoniak bildet Chlorzink verschiedene Verbindungen.

Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallisiert in schönen Kristallen, welche mit $MgSO_4 \cdot 7aq$, $FeSO_4 \cdot 7aq$ und ähnlichen isomorph sind. Es wird im großen durch vorsichtiges Rösten von ZnS bereitet.

Zinksulfid ZnS wird durch Schwefelwasserstoff aus den Lö-

sungen seiner Salze vollständig gefällt, wenn man essigsaures Natrium hinzufügt, um die aus dem Zinksalz freiwerdende Säure zu binden. Ohne Zusatz von Natriumacetat fällt es aus den Lösungen der Salze mit starken Säuren nur zum Teil aus.

Dies ist nicht der Fall bei den Salzen der übrigen Metalle, welche zu der analytischen Gruppe des Zinkes gehören, z. B. bei den Ferro- und Mangansalzen. Der Unterschied ist durch die größere Unlöslichkeit des ZnS bedingt. Wenn man Schwefelwasserstoff in eine Zinklösung leitet, in der also Zn-Ionen und Säureanionen vorhanden sind, bringt man Moleküle H_2S hinein neben H- und S-Ionen. Man hat also zusammen:

$$Zn^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2H^{\cdot} + S''.$$

Besonders wenn die Zinklösung konzentriert ist, wird nun bald das Löslichkeitsprodukt der Zn- und S-Ionen erreicht, so daß ZnS sich abscheiden muß. Dieser Vorgang wird jedoch wegen der freiwerdenden Säure eine Grenze erreichen, da deren H-Ionen die Ionisation des H_2S bald nahezu völlig zurückdrängen.

Bei Zusatz von überschüssigem Natriumacetat finden die freien H-Ionen jedoch Gelegenheit, sich mit den Essigsäure-anionen zu verbinden und diese Vereinigung wird nahezu vollständig, wenn ein Überschuß von letzteren zugegen ist. Die Konzentration der H-Ionen wird dadurch so klein, daß nahezu alles Zinksulfid ausfallen kann. Wenn das Löslichkeitsprodukt jedoch nicht so klein ist, — so beim Eisen- und Mangansulfid, — so kann es wegen der geringen Ionisation des H_2S nicht erreicht werden, oder mit andern Worten, die Sulfide fallen nicht aus. Das Zink nimmt also wegen der Löslichkeit des Sulfids eine Zwischenstellung zwischen den Metallen ein, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt, und denjenigen, welche nicht aus schwach saurer Lösung gefällt werden. Die Löslichkeit der Sulfide muß in der Reihe FeS .... ZnS .... CuS abnehmen; die analytische Verschiedenheit zwischen diesen Gruppen ist also keine scharfe, sondern eine allmähliche.

Kadmium

270. kommt sehr häufig in Zinkerzen vor; da es flüchtiger ist als das Zink, destilliert es bei der Verarbeitung solcher Erze zuerst über. Im reinen Zustande wird es durch wiederholte Destillation oder mit Hülfe seines Sulfids gewonnen, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist; es läßt sich demnach durch letztere von Zinksulfid befreien. Das Kadmium ist ein weißes, ziemlich weiches Metall, spez. Gewicht 8·6, Schmelzpunkt 315°, Siedepunkt 770°; es ist an der Luft beständig, verbrennt jedoch beim Erhitzen unter Bildung eines braunen Rauches von Oxyd. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure ist es schwer löslich; leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure.

Das Molekül des Kadmiums besteht in Dampfform aus nur einem Atom.

Kadmiumoxyd CdO wird, außer wie oben angegeben, durch Erhitzen des Karbonats oder Hydroxyds als braunes amorphes Pulver erhalten; Kadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ ist in Kali- oder Natronlauge unlöslich, löslich in Ammoniak infolge Bildung eines komplexen Ions. Kadmiumchlorid $CdCl_2$ kristallisiert mit $2H_2O$ und kann — im Gegensatz zu $ZnCl_2$ — ohne Zersetzung getrocknet werden. Kadmiumsulfid CdS ist charakterisiert durch seine intensiv gelbe Farbe (es wird als Malerfarbe gebraucht); es ist unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Aus seiner wäßrigen Lösung kristallisiert das Sulfat gewöhnlich als $3CdSO_4 + 8H_2O$ aus. Es existiert aber auch ein Salz $CdSO_4 + 7H_2O$, welches analog wie die Sulfate von Mg, Zn, Fe u. s. w. zusammengesetzt ist.

Quecksilber.

271. Das Quecksilber, das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, kommt im Zinnober HgS und auch metallisch vor. Die Hauptfundorte sind in Spanien, Idria in Krain, Mexiko, Kalifornien, Peru, China und Japan. Um Quecksilber aus Zinnober zu gewinnen, wird derselbe in Flammöfen geröstet, wodurch SO_2 und Hg entstehen. Die Quecksilberdämpfe werden entweder in großen gemauerten Kammern oder in tönernen Röhren von eigentümlicher Form (Aludeln) kondensiert. Quecksilber wird in eisernen Flaschen in den Handel gebracht.

Das Handelsprodukt ist nicht rein, sondern enthält mehr oder weniger große Mengen anderer Metalle gelöst (z. B. Blei, Kupfer u. a.). Man kann dies daran erkennen, daß unreines Quecksilber beim Schütteln mit Luft eine am Glase sich anhängende Haut bildet. Ein zweckmäßiges Verfahren der Reinigung besteht darin, daß man es durch eine hohe Schicht von Salpetersäure, spez. Gewicht 1·1 in feinen Tröpfchen herunterfallen läßt; Fig. 68 stellt den Apparat dafür dar. Die fremden Metalle werden hierbei sehr vollständig aufgelöst, während fast gar kein Quecksilber in Lösung geht.

Nach dem Waschen mit Wasser wird sodann das Metall getrocknet und, um es völlig rein zu bekommen, im Vakuum destilliert. Destillieren im Vakuum allein genügt nicht, da hierbei unter anderm Blei mit übergeht.

Physikalische Eigenschaften. Quecksilber ist fest bei $-39·4^0$ und siedet bei 360^0; schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Vakuum, ist es merklich flüchtig; denn wenn man Goldblättchen in einer Flasche über Quecksilber aufhängt, werden sie nach einiger Zeit weiß. Das Metall hat bei 0^0 das spez. Gewicht 13·595; die

Dampfdichte beträgt 99·36 für H = 1; das Molekül wiegt daher 198·72. Diese Zahl stellt zugleich das Atomgewicht vor (dessen genauen Wert s. Tabelle), wie aus der Molekulargewichtsbestimmung vieler wichtiger Hg-Verbindungen und aus dem DULONG-PETITschen Gesetz hergeleitet ist. Der Quecksilberdampf ist also **einatomig**.



Fig. 68.
Reinigen von Quecksilber.

Amalgame. Viele Metalle haben die Eigenschaft, sich in Quecksilber zu lösen oder Verbindungen damit zu geben. Diese Metallösungen oder -verbindungen heißen Amalgame. Außer durch direktes Zusammenbringen der Metalle können sie zuweilen auch gewonnen werden, indem man Quecksilber auf die Lösung von Metallsalzen einwirken läßt; auf diese Weise kann man z. B. Silberamalgam bereiten. Einige Metalle, z. B. das Zinn, lösen sich in Quecksilber unter Wärmeabsorption auf; bei andern, wie Kalium und Natrium, tritt hierbei große Wärmeentwicklung und heftige Reaktion ein. Wendet man einen sehr großen Überschuß von Hg an, so sind die Amalgame flüssig, im andern Falle fest. Na-Amalgam z. B. ist bereits steinhart, wenn es mehr als 3 % Na enthält.

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Metall von der Luft nicht verändert. Bei höherer Temperatur vereinigt es sich mit Sauerstoff zum Oxyd HgO, welches sich bei noch stärkerem Erhitzen wieder in die Elemente spaltet. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, langsam von verdünnter Salpetersäure. Es verbindet sich augenblicklich mit den Halogenen und mit Schwefel.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Salzen, welche sich von **Oxydul** Hg_2O und **Oxyd** HgO ableiten. Die Oxydulsalze werden als Mercuro-, die Oxydsalze als Mercuriverbindungen bezeichnet.[1]

[1] Allgemein bezeichnet die Endung -o die niedere, die Endung -i die höhere von zwei Oxydationsstufen, so Ferrochlorid $FeCl_2$, Ferrichlorid $FeCl_3$ u. s. w.

Mercuroverbindungen.

272. Quecksilberoxydul Hg_2O ist braunschwarz; es wird durch Natronlauge aus der Lösung eines Mercurosalzes gefällt; es zersetzt sich schon bei 100° oder am Licht in HgO und Hg.

Quecksilberchlorür HgCl, Kalomel, welches als Medikament häufig verwendet wird, kann auf nassem Wege bereitet werden, indem man eine Mercurolösung mit einem Chlorid fällt, oder trocken, wenn man ein Gemisch von $HgCl_2$ und Hg sublimiert. Es ist in Wasser unlöslich und färbt sich am Licht durch Abscheidung von Quecksilber dunkel. Beim Übergießen mit Ammoniak wird es schwarz, indem es in ein Gemenge von Mercuri-Ammoniumchlorid NH_2HgCl (**274**) und fein verteiltem metallischem Quecksilber verwandelt wird:

$$2HgCl + 2NH_3 = H_2NHgCl + NH_4Cl + Hg.$$

Die Dampfdichte des Kalomels ist zu 117·6 (H = 1) gefunden worden, was der Molekularformel HgCl entspricht. Beim Verdampfen von Kalomel tritt jedoch Spaltung in $HgCl_2$ und Hg ein, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen und durch Diffusion getrennt werden können. Daher kommt es, daß für die Dampfdichte die Hälfte des für Hg_2Cl_2 berechneten Wertes gefunden wurde. Die richtige Formel des Kalomels ist demnach Hg_2Cl_2.

Quecksilberbromür und -jodür sind noch unlöslicher als Hg_2Cl_2. Die Löslichkeit nimmt, wie beim Silber, mit der Zunahme des Halogenatomgewichtes ab.

Mercuronitrat $HgNO_3$ entsteht, wenn kalte verdünnte Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber einwirkt. Durch Wasser wird es hydrolytisch gespalten, wobei sich ein gelbes basisches Salz $Hg_2{<}^{OH}_{NO_3}$ abscheidet; es ist daher nur in verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. Das Mercuro-Ion ist demnach nur sehr schwach basisch. Durch den Sauerstoff der Luft wird eine Lösung von Mercuronitrat langsam zu Mercurisalz oxydiert; wenn man der Lösung jedoch ein wenig Quecksilber zusetzt, geht das Oxydsalz wieder in Oxydulsalz über.

Mercuriverbindungen.

273. Quecksilberoxyd HgO ist rot und kristallisiert, wenn durch Erhitzen von Quecksilber oder Quecksilbernitrat bereitet, dagegen gelb und amorph, wenn es durch Kali oder Natron aus Lösungen gefällt wurde. Dieser Farbenunterschied wird durch die verschiedene Feinheit beider Präparate bedingt. HgO wird beim Erhitzen schwarz und beim Erkalten wieder rot. Auch hier nimmt, wie beim Zinkoxyd (**268**), die Farbe an Intensität zu bei Erhöhung

der Temperatur. Hieraus geht hervor, daß man in beiden Fällen nicht mit verschieden gefärbten Modifikationen zu tun hat, welche durch einen Übergangspunkt getrennt sind, da sonst die Farbänderung bei einer bestimmten Temperatur, und nicht allmählich, auftreten müßte.

Quecksilberchlorid $HgCl_2$, Sublimat, wird im großen durch Erhitzen eines Gemisches von NaCl und $HgSO_4$ bereitet; es sublimiert dann; daher sein Name. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Gewichtsteil in 15 Gewichtsteilen Wasser; in Alkohol ist es leichter löslich. Die hydrolytische Spaltung des Salzes ist an der sauren Reaktion seiner wäßrigen Lösung zu erkennen; wird der Flüssigkeit Kochsalz oder Chlorkalium zugesetzt, so wird die Reaktion neutral durch Bildung eines Doppelsalzes $HgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$. Dieses ist in Wasser löslicher als Sublimat für sich allein.

Quecksilberjodid HgJ_2 fällt im ersten Augenblick gelb nieder, wenn man die Lösung eines Quecksilbersalzes mit Jodkalium versetzt; es wird jedoch bald rot. Wird diese Modifikation erhitzt, so geht sie bei 150° in eine gelbe über, während beim Erkalten die rote Farbe wieder zurückkehrt; man hat hier demnach mit einem Übergangspunkte zu tun.

Einen ähnlichen Farbenwechsel zeigt das Doppelsalz $Cu_2J_2 \cdot 2HgJ_2$ (von rot in braun) bereits bei ziemlich niedriger Temperatur; beim Erkalten kommt die rote Farbe schnell wieder zum Vorschein. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, die Enden der Achsen von Eisenbahnwagen mit dieser Substanz anzustreichen, um leicht erkennen zu können, ob sie sich heißgelaufen haben.

Quecksilberjodid ist leicht in Jodkalium löslich; eine solche mit Kalilauge versetzte Lösung ist das sehr empfindliche Nesslersche Reagens auf Ammoniak; jedoch muß bemerkt werden, daß manche organische Stickstoffverbindungen ähnliche Färbungen mit demselben geben wie NH_3.

Quecksilbercyanid $HgCy_2$ wird durch Kochen von Quecksilberoxyd mit Wasser, in dem Berlinerblau suspendiert ist, gewonnen (siehe unten). Es krystallisiert in schönen, großen, farblosen Kristallen.

274. Die Merkurihalogenverbindungen sind im Gegensatz zu den andern Salzen des Mercuri-Ions in wäßriger Lösung nur sehr wenig ionisiert. Daher zeigen solche Lösungen einige merkwürdige Reaktionen. Bringt man z. B. eine Merkurilösung mit der eines Chlorids zusammen, so tritt beträchtliche Wärmeentwicklung ein, indem sich ungespaltene $HgCl_2$-Moleküle bilden, während sonst beim Vermischen von Salzlösungen das Gesetz der Thermoneutralität gilt (**238**, 2). — Schüttelt man Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodkalium, so wird die Flüssigkeit stark alkalisch

durch das Freiwerden von KOH. Dies beruht einerseits auf der geringen Ionisation der Quecksilberhalogenverbindungen, anderseits auf der Vereinigung dieser letzteren mit überschüssigem Alkalihalogenid zu Alkalisalzen von sehr beständigen Quecksilberhalogenwasserstoffsäuren. Die Beständigkeit dieser komplexen Verbindungen nimmt mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu. — Auf derselben Ursache beruht auch die umgekehrte Erscheinung, daß die Halogenverbindungen des Quecksilbers durch Alkalien nur schwer zerlegt werden. Um aus $HgCl_2$ alles Quecksilber niederzuschlagen, muß man einen recht beträchtlichen Überschuß von Kali zur Anwendung bringen; Quecksilberjodid und -cyanid werden selbst durch Kali nicht mehr zersetzt. Quecksilbercyanid ist so wenig ionisiert, daß sein Leitvermögen kaum meßbar ist. Es zeigt daher auch keine der gewöhnlichen Quecksilberreaktionen, außer der Bildung des Sulfids — diese, weil letzteres in hohem Grade unlöslich ist. Dies Cyanid kann als Typus einer durch Fehlen der Ionisation unwirksam gemachten Verbindung betrachtet werden. Dadurch wird auch die oben erwähnte Darstellungsweise erklärt. Quecksilber- und Cyan-ionen, auch wenn dieselben in äußerster Verdünnung zusammengebracht werden (wie das bei derselben der Fall ist), müssen sich zu $HgCy_2$-Molekülen vereinigen; dadurch können HgO und Berlinerblau aufs neue genannte Ionen in die Lösung schicken, welches so lange dauert, bis alles in $HgCy_2$ und Fe_2O_3 umgesetzt ist.

Die Quecksilberhalogenverbindungen (besonders das Sublimat) sind sehr starke Antiseptica. Merkwürdig ist, daß sie auch in dieser Hinsicht wirksamer werden, in dem Maße, wie ihre Ionisation zunimmt. Sublimat wirkt kräftiger antiseptisch als Quecksilbercyanid. Durch Zusatz von Metallchloriden wird die Ionisation des Sublimats zurückgedrängt; zugleich wird dadurch seine desinfizierende Wirkung herabgesetzt.

Wenn man trotzdem in den Sublimatpastillen das $HgCl_2$, mit einem Überschuß von Kochsalz vermischt, als Antiseptikum verwendet, so geschieht dies einmal, um das Sublimat rascher in Lösung bringen zu können, und ferner, weil solche Lösungen länger haltbar sind wie solche von reinem Sublimat, namentlich wenn sie mit Brunnenwasser hergestellt sind.

Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$ bildet sehr leicht basische Salze; beim Verdünnen der salpetersauren Lösung mit Wasser fällt $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO \cdot H_2O$ nieder, welches durch Kochen mit Wasser in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird. Hieraus geht hervor, daß auch das zweiwertige Mercuri-Ion nur sehr schwach basisch ist.

Mercurisulfat ist in Wasser nicht löslich, sondern wird durch letzteres in ein basisches Salz verwandelt. Mit viel Wasser entsteht das gelbe $HgSO_4 \cdot 2HgO$. Mit den Sulfalten der Alkalien bildet es Doppelsalze, z. B. $HgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$, welche mit den analog zusammengesetzten Doppelsalzen des Mg, Fe u. s. w. isomorph sind (255).

Quecksilbersulfid HgS fällt aus Quecksilberlösungen schwarz aus; beim Erhitzen unter Luftabschluß sublimiert es in dunkelroten Kristallen, welche dem natürlichen Zinnober gleichen.

Quecksilber-Stickstoffverbindungen sind eine ganze Anzahl bekannt. Bringt man Quecksilberchloridlösung mit wäßrigem Ammoniak zusammen, so fällt der „unschmelzbare weiße Präzipitat" H_2NHgCl oder $N \begin{smallmatrix} H_2 \\ Hg \\ Cl \end{smallmatrix}$ **Mercuriammoniumchlorid** (272) nieder. Derselbe ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Digeriert man Quecksilberoxyd einige Zeit mit wäßrigem Ammoniak, so entsteht die hellgelb gefärbte „Millonsche Base" welche ein **Oxydimercuriammoniumhydroxyd** $OHg_2 \cdot NH_2OH$ darstellt. Diese Substanz bildet mit Säuren analog wie Ammoniumhydroxyd Salze, die unter H_2O-Austritt zustande kommen, z. B. OHg_2NH_2Cl und $OHg_2NH_2 \cdot NO_3$.

Anderer Art ist das Produkt, welches beim Fällen einer viel Salmiak enthaltenden Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak entsteht. Dieser **schmelzbare Präzipitat** hat die Formel $Hg(NH_3)_2Cl_2$. Komplizierte Ammoniakverbindungen bilden auch manche andere Metalle (317).

Übersicht der Gruppe. (II des periodischen Systems.)

275. Auch hier ist bei den physikalischen Eigenschaften dieser Metalle eine graduelle Änderung mit zunehmendem Atomgewicht zu erkennen, wie durch die nachstehende Tabelle deutlich wird.

	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Atomgewicht	9·1	24·36	65·4	112·4	200·0
Spez. Gewicht	1·64	1·75	6·9	8·6	13·6
Schmelzpunkt	über 900°	über 700°	412°	320°	−39·4°
Siedepunkt	—	> Zn	950	720	360
Anzahl Atome im Molekül	—	—	1	1	1

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften ist zu bemerken, daß diese Elemente alle zweiwertig sind. Ihre Sulfate bilden mit denen der Alkalien Doppelsalze von demselben Typus $RSO_4 \cdot R'_2SO_4 \cdot 6\,aq$ ($R' = K, Na, Am$); nur das Beryllium-Doppelsalz kristallisiert mit 3 aq.

Die Hydroxyde dieser Gruppe sind in NH_3 löslich unter Bildung komplexer Ionen oder bilden unlösliche Metallammoniakverbindungen (Hg).

Die neutralen Salze haben Neigung, in basische überzugehen; die Neigung ist besonders beim Quecksilber ausgeprägt; merkwürdigerweise ist sie dagegen beim Kadmium sehr wenig vorhanden.

Bei den Halogenverbindungen der drei verwandten Metalle Zn, Cd und Hg ist die elektrolytische Dissoziation gering; sie nimmt mit zunehmendem Atomgewicht des Metalles ab und wird beim Quecksilber sehr klein.

Elektrochemie.

276. Man wußte bereits zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts, als Davy mittels des elektrischen Stromes die Alkalimetalle darstellte (**223** und **227**), daß elektrische und chemische Erscheinungen nahe miteinander zusammenhängen. Berzelius vermeinte sogar, die Affinität völlig durch die Annahme erklären zu können, daß die Atome elektrisch geladen seien und infolge davon einander anziehen oder abstoßen. In dem galvanischen Element besaß man bereits seit langer Zeit einen Apparat, um chemische Energie in elektrische umzuwandeln. Doch ist es erst im Jahre 1889 Nernst gelungen, eine theoretische Erklärung des Zusammenhanges zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen zu geben, welche nicht nur eine durchaus befriedigende ist, sondern auch einen Einblick in zahlreiche chemische Vorgänge verschafft.

Der Begriff der „elektrolytischen Lösungstension," welcher schon einige Male erwähnt wurde (**203**, **268**), ist dafür von fundamentaler Bedeutung. Wenn ein Metall in die wäßrige Lösung eines seiner Salze gebracht wird, entsteht zwischen beiden ein Potentialunterschied. Von dieser Erscheinung gibt Nernst die folgende Erklärung: Ebenso wie eine Flüssigkeit an ihrer Oberfläche solange verdampft, bis der entstandene Dampfdruck gleich der Dampfspannung der Flüssigkeit ist, muß sich auch, da Verdampfen und Auflösen analoge Prozesse sind, ein Salz in Wasser bis zu einer solchen Menge lösen, daß der osmotische Druck seiner Lösung ins Gleichgewicht kommt mit der dem Salz eigenen Lösungstension. Jedes Metall hat nun nach Nernst ebenfalls eine nur durch seine chemische Natur bestimmte Neigung, seine Atome als Ionen in Lösung zu bringen. Diese Kraft, die Lösungstension, tritt in Wirksamkeit, wenn das Metall in einen Elektrolyten getaucht wird und zwar um so mehr, je weniger Kationen von dem Metall in der Lösung bereits vorhanden sind. Die Anzahl der Kationen, welche das Metall in die Lösung treibt, ist jedoch, erfahrungsgemäß, sehr gering, denn meistens kann ihre Zunahme, sogar mit unsern empfindlichsten Reagentien, nicht nachgewiesen werden. Dies liegt nicht etwa daran, daß die Lösungstension klein ist; im Gegenteil, für einzelne Metalle ist dessen Wert sehr groß. Daß jedoch, trotz dieser geringen Anzahl Ionen, alsbald ein Gleichgewichtszustand entsteht, indem das negativ geladene Metall auf seine positiv geladenen Ionen eine derartige Anziehung ausübt, daß ebensoviele Metallionen auf dem Metall wieder niedergeschlagen als in die Lösung entsendet werden, muß der sehr hohen elektrischen

Ladung, welche die Ionen besitzen, zugeschrieben werden; hierdurch brauchen nur sehr wenige in die Lösung zu gelangen, um schon eine meßbare Potentialdifferenz zwischen ihr und dem Metall zu verursachen.

Ist P die Lösungstension eines Metalles, p der osmotsiche Druck seiner in der Lösung vorhandenen Kationen, so kann man drei Fälle unterscheiden:

Erstens kann $P < p$ sein. Das Metall verhält sich dann wie ein Salz, welches zu seiner ungesättigten Lösung gefügt wird. Es treibt daher Kationen in die Lösung des Elektrolyten, wodurch diese positiv elektrisch wird und das Metall eine negative Ladung annehmen muß. Es tritt bald ein Gleichgewichtszustand ein. Wird jedoch die positive und die negative freie Elektrizität von Elektrolyt und Metall durch einen Schließungsdraht abgeleitet, so muß das Metall aufs neue Kationen in die Lösung treiben, und dies wird solange fortdauern, bis p den Wert von P erreicht hat.

Im zweiten Falle, $P = p$, kann keine Potentialdifferenz entstehen.

Wird drittens $P < p$, so entspricht das Metall einem Salze, welches in seine übersättigte Lösung gebracht wird. Es schlagen sich jetzt einige Kationen auf dem Metall nieder und laden dieses positiv, wodurch der Elektrolyt negativ wird. Auch hier muß sich bald ein Gleichgewichtszustand herausbilden, indem der negativ geladene Elektrolyt umgekehrt die positiven Metall-Ionen in Lösung zu bringen sucht.

Der Zusammenhang zwischen dem Potentialunterschied E und den Größen P und p ist nach Nernst durch die Gleichung gegeben:

$$E = \frac{RT}{n} l \frac{P}{p} \tag{1}$$

in der R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Valenz der Metall-Ionen und l den natürlichen Logarithmus bedeuten.

Aus dieser Gleichung ergibt sich u. a., daß E in arithmetischer Reihe zunimmt, wenn p in geometrischer Reihe abnimmt. Drückt man E in Volt aus, so ist $R = 0{\cdot}860.10^{-4}$; setzen wir $T = 291$, d. i. $273 + 18$ (Zimmertemperatur), und führen Briggssche Logarithmen ein, so ist:

$$E = \frac{0{\cdot}0576}{n} \log \frac{P}{p};$$

wird z. B. die Ionenkonzentration p zehnmal kleiner, so nimmt E nur um $\frac{0{\cdot}0576}{n}$ Volt zu, woraus sich ergibt, daß die Potentialdifferenz ziemlich unempfindlich ist selbst gegen ansehnliche Änderungen der Konzentration des Elektrolyten.

Wenn man zwei verschiedene Metalle mit ihren Salzlösungen kombiniert, erhält man eine Element vom Typus des DANIELLschen (Kupfer in Kupfersulfat, Zink in Zinksulfat, getrennt durch eine poröse Wand); die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes wird durch den Unterschied der beiden E-Werte gegeben sein, also durch

$$E = \frac{RT}{n}\left(l\frac{P_1}{p_1} - l\frac{P_2}{p_2}\right), \tag{2}$$

wenn beide Metalle die Valenz n haben.

Neben den Potentialdifferenzen zwischen Metall und Lösung treten bei einem solchen Element mit geschlossener Kette noch Potentialunterschiede zwischen den beiden Flüssigkeiten und zwischen den beiden Metallen auf. Diese sind jedoch erfahrungsgemäß sehr klein und können deshalb den andern gegenüber vernachlässigt werden.

E ist also, abgesehen von den Lösungstensionen P_1 und P_2, abhängig von den Werten des osmotischen Druckes p_1 und p_2 der Metall-Ionen; kann man p_2 äußerst klein machen, so daß $l\frac{P_1}{p_1} < l\frac{P_2}{p_2}$ wird, so wird E negativ, d. h. der Strom muß seine Richtung ändern. Diese Folgerung kann man auf folgende Weise dartun.

In einem DANIELL-Element, in dem gewöhnlich der osmotische Druck der Zink-Ionen (p_1) von dem der Kupfer-Ionen (p_2) wenig verschieden ist, geht der Strom vom Kupfer durch den Schließungsdraht zum Zink, denn die Lösungstension P_1 des Zinkes ist sehr beträchtlich größer als die des Kupfers P_2 (s. unten). Nun kann man jedoch die Konzentration der Kupfer-Ionen um viele Zehner-Potenzen kleiner machen, wenn man der Kupfersulfatlösung Cyankalium zusetzt; hierdurch entsteht ja der äußerst wenig ionisierte Komplex $(Cu_2Cy_4)''$ (**243**). In der Tat wird durch diesen Zusatz die Stromrichtung umgekehrt. Weder die Fällung des Kupfers durch Kalilauge, noch durch Schwefelammonium setzt die Konzentration der Kupfer-Ionen genügend herab, um dies zu erreichen.

Da man Gleichung (2) auch so schreiben kann:

$$E = \frac{RT}{n}\left(l\frac{P_1}{P_2} - l\frac{p_1}{p_2}\right)$$

und für $p_2 = p_1$ der letzte Ausdruck $= 0$ wird, so sieht man, daß die elektromotorische Kraft eines DANIELL-Elementes in der Hauptsache durch das Verhältnis der Lösungstensionen der Metalle bestimmt wird. Ein galvanisches Element kann als eine Maschine angesehen werden, welche durch die elektrolytischen Lösungstensionen der Metalle getrieben wird.

Durch die Einführung des Begriffes der Lösungstension und die daran geknüpften Betrachtungen hat man überhaupt eine klarere

Vorstellung von den chemischen Prozessen der galvanischen Zellen gewonnen, sowie von der Art, wie der Strom in denselben entsteht.

Man kann die galvanischen Ketten in zwei Klassen einteilen: die umkehrbaren oder reversiblen und die irreversiblen. Zu der ersten Klasse gehört das DANIELL-Element. Es liefert Strom, weil die Lösungstension des Zinkes diejenige des Kupfers übertrifft; das Zink schickt seine positiv geladenen Ionen in die Sulfatlösung und wird selbst negativ; dagegen geben die Kupferionen, indem sie in Atome übergehen und sich auf der Kupferplatte niederschlagen, ihre positiven Ladungen an letztere ab, welche also positiver Pol wird. Chemisch kommt der Vorgang darauf hinaus, daß Zink in Lösung geht, Kupfer dagegen gefällt wird:

$$CuSO_4 + Zn = Cu + ZnSO_4$$

oder in Ionen

$$Cu^{\cdot\cdot} + Zn = Cu + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Wird in umgekehrter Richtung ein Strom durch das DANIELL-Element geschickt, so werden nun an der Kupferplatte durch die dort ankommende positive Ladung Ionen in Lösung gebracht, wogegen jetzt die Zinkionen genötigt werden, sich auf dem Zink niederzuschlagen; denn der entgegengesetzt gerichtete Strom ladet das Zink negativ und deshalb zieht dieses die Ionen des Zinkes an sich. Man kann also, indem man einen entgegengesetzten Strom durch das Element schickt, dieses in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzen; daher die Bezeichnung reversibel oder umkehrbar.

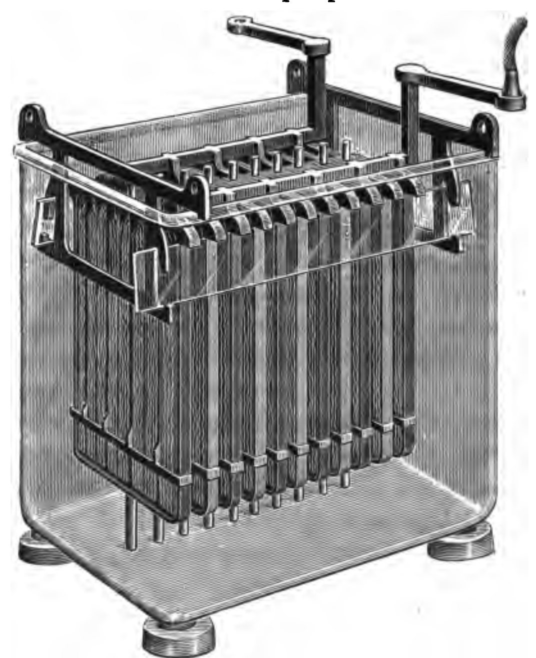


Fig. 69. Akkumulator.

Eine sehr wichtige Art reversibler Zellen ist der Akkumulator (Fig. 69). Derselbe besteht aus einem Glastrog, in welchem Bleiplatten hängen, die in verdünnte Schwefelsäure eintauchen. Von diesen Platten

ist abwechselnd die eine (positive) mit einer Schicht von PbO_2, die andere (negative) mit $PbSO_4$ überzogen. Die positiven Platten sind sämtlich miteinander verbunden, ebenso die negativen. (Aus einer größeren Anzahl solcher Zellen wird eine Batterie hergestellt, indem man die positiven Platten je einer Zelle mit den negativen der andern verbindet.) Wird ein Strom durch das System geschickt, in der Weise, daß er bei der Bleisuperoxydplatte eintritt und durch die Schwefelsäure zu der andern Platte gelangt, so vermehrt sich auf der positiven Platte das Bleisuperoxyd PbO_2, während sich auf der andern (der Kathodenplatte) das $PbSO_4$ in schwammiges Blei verwandelt. Der Akkumulator wird dadurch geladen. Verbindet man darauf seine Pole durch einen Schließungsdraht, so spielt sich der umgekehrte Vorgang ab: das Bleisuperoxyd wird reduziert, während das schwammige Blei auf der andern Platte in Bleisulfat verwandelt wird. Bei der Entladung ist ebenfalls die Superoxydplatte positiv, die Bleiplatte negativ.

Um die Akkumulatorenplatten sehr wirksam zu machen, werden dieselben wiederholt geladen und entladen, „formiert", wie der technische Ausdruck lautet. Man erreicht dadurch, daß die PbO_2-Schicht dicker wird und die Pb-Platten gewissermaßen aufgelockert werden, wodurch beide viel besser mit der Säure in Reaktion treten.

Der chemische Vorgang in der Akkumulatorzelle wird durch die Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

wiedergegeben.

Die Strombildung ist auf verschiedene Weise zu erklären versucht worden; eine der Erklärungsweisen ist folgende: Das PbO_2 auf der Anodenplatte besitzt eine gewisse Lösungstension und geht daher als negativ geladenes Ion PbO_2'' in Lösung, wobei es natürlich der Platte selbst eine numerisch gleich große positive Ladung erteilt. Diese zweiwertigen Anionen PbO_2'' finden an der Kathodenplatte positiv geladene $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, welche letztere in die Lösung entsendet, sich selbst dabei negativ ladend. Die beiden Ionenarten treten nun zu elektrisch neutralen Molekülen PbO zusammen, welche mit der vorhandenen Schwefelsäure $PbSO_4$ geben:

$$PbO_2'' + Pb^{\cdot\cdot} = 2PbO; \quad 2PbO + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Zu den irreversiblen Elementen gehören u. a. das Bunsen- und das Leclanché-Element. Ein dieselben in umgekehrter Richtung passierender Strom stellt den ursprünglichen Zustand nicht wieder her. Der oben angegebene Ausdruck für die Berechnung der elektromotorischen Kraft E ist bei denselben nicht anwendbar. Immerhin finden doch die allgemeinen Prinzipien der Drucktheorie

auch auf diese Ketten Anwendung, wenn es gilt, die Entstehung des galvanischen Stromes zu erklären.

Bekanntlich besteht das BUNSEN-Element aus einer amalgamierten Zinkplatte in Schwefelsäure und einem Kohlencylinder in Salpeter- oder Chromsäure. Wenn Zink und Schwefelsäure Wasserstoff entwickeln, muß man sich vom elektrochemischen Standpunkte dies so vorstellen, daß die Wasserstoffionen der verdünnten Säure ihre Ladungen an die Zinkatome abgeben und der Wasserstoff in Form von ungeladenen Molekülen entweicht. Im BUNSEN-Element dagegen finden die Wasserstoffionen zum größten Teil Gelegenheit, ihre positiven Ladungen am Kohlencylinder abzugeben und reduzierend auf die Salpetersäure oder Chromsäure einzuwirken. Anderseits treibt die Zinkplatte positiv geladene Zinkionen in die Lösung, in dem Maße, wie Wasserstoffionen verschwinden; die Zinkplatte selbst erhält dadurch negative Ladung.

Das LECLANCHÉ-Element besteht aus einem Zinkstab in konzentrierter Salmiaklösung und einem in die gleiche Flüssigkeit eintauchenden porösen Toncylinder, in welchem sich Braunstein und ein Kohlenstab, zur Ableitung des Stromes, befinden. Wieder geht das Zink in Lösung:

$$Zn + 2NH_4Cl = ZnCl_2 \cdot 2NH_3 + H_2.$$

Die Wasserstoffionen entladen sich am Kohlenstab und reduzieren den Braunstein. Die Kohle ist also wiederum positiver, das Zink negativer Pol.

277. Wie in den galvanischen Elementen chemische Energie in elektrische umgewandelt wird, so kann man allgemein behaupten, daß Reaktionen zwischen Ionen, bei passender Versuchsanordnung, im stande sind, einen elektrischen Strom zu erzeugen. Hier mögen einige Beispiele dieser Art angeführt werden.

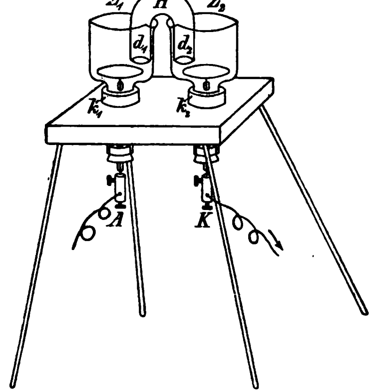


Fig. 70. Apparat von LÜPKE.

Man kann für diese Versuche zweckmäßig einen von LÜPKE beschriebenen Apparat benutzen, der aus zwei Glasgefäßen Z_1 und Z_2 (Fig. 70) besteht, in denen sich unten die Platinelektroden k_1 und k_2 befinden, und die miteinander durch den weiten Heber H kommunizieren. Die Drähte A und K führen zum Galvanoskop.

Um zu zeigen, daß durch die Oxydation von Zinnchlorür zu

Zinnchlorid elektrische Energie erhalten werden kann, bringe man in Z_1 eine angesäuerte Lösung von Zinnchlorür (11·2 : 100), in Z_2 eine angesäuerte Normalkochsalzlösung. Der Heber wird ebenfalls mit dieser letzteren gefüllt. Sobald man mit einer Pipette zu der Elektrode k_2 (in der Kochsalzlösung) einige Tropfen Chlorwasser oder eine Lösung von Gold- oder Quecksilberchlorid bringt, zeigt das Galvanoskop einen Strom an, der im Schließungsdraht von K nach A geht. Wenn nämlich das zweiwertige Ion $\ddot{Sn}$ in das vierwertige $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ übergehen soll, muß es noch zwei positive Ladungen aufnehmen; zugleich müssen der Lösung zwei Chlor-Ionen zugefügt werden. Wird nun $HgCl_2$ oder $AuCl_3$ zugefügt, so sind hierdurch direkt Chlor-Ionen verfügbar. Die Metall-Ionen Hg oder Au schlagen sich auf k_2 nieder und geben diesem eine positive Ladung, die durch den Schließungsdraht k_1 zugeführt für die $\ddot{Sn}$-Ionen verfügbar ist. Beim Zufügen von freiem Chlor spaltet sich dieses in Ionen, wodurch anderseits positive Elektrizität an k_2 abgegeben wird, die durch den Schließungsdraht wieder nach k_1 fließt und dort die $\ddot{Sn}$-Ionen auf höhere Ladung bringt.

Um die Fällung von Chlorsilber nach der Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

elektromotorisch wirksam zu machen, lege man auf die Platinelektroden des oben beschriebenen Apparates polierte Stückchen Silberblech, fülle Z_1 mit Kochsalzlösung, Z_2 und den Heber mit einer äquimolekularen Natriumnitratlösung. Sobald man auf die Elektrode k_2 (in der Nitratlösung) einen Kristall von Silbernitrat bringt, entsteht ein Strom. Vor dem Hineinbringen des Silbernitratkristalles haben nämlich beide Silberbleche zufolge ihrer Lösungstension gleiche Mengen Ag-Ionen in die Lösung getrieben, aber es ist alsbald Gleichgewicht eingetreten (**276**). Durch den Kristall ist jedoch um die Elektrode k_2 herum eine konzentrierte Ag-Lösung entstanden, deren osmotischer Druck die Lösungstension des Metalles weit übertrifft. Es werden sich daher jetzt auf k_2 Ag-Ionen niederschlagen und diese Elektrode positiv laden; diese Ladung gelangt durch den Schließungsdraht nach k_1. Hier werden dadurch mehr Silber-Ionen in die Kochsalzlösung getrieben werden; doch alsbald erreicht deren Konzentration einen solchen Betrag, daß das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers überschritten wird und dieses sich auf dem Silberblech in Z_1 niederschlägt.

Daß bei der Neutralisation von Schwefelsäure elektrische Energie gewonnen werden kann, läßt sich mit Hülfe desselben Apparates zeigen. Zu diesem Zwecke bringt man in Z_2 $^1/_2$ normale Schwefel-

säure und in Z_1 sowie in den Heber $^1/_2$ normale K_2SO_4-Lösung. Legt man nun auf das Platinblech der Elektrode k_1 ein mit Wasserstoff elektrolytisch gesättigtes ca. 4 cm² großes Palladiumblech und berührt dies kurze Zeit mit einer KOH-Stange, so steigen von dem Platinblech der andern Elektrode (k_2) Wasserstoffbläschen auf und die Nadel des Galvanoskops zeigt einen kräftigen Strom an, der von k_2 ausgeht. Der Wasserstoff des Palladiumbleches sendet nämlich positive Ionen in die Lösung, die sich jedoch augenblicklich mit den OH-Ionen und KOH zu neutralem Wasser vereinigen; durch die Aussendung dieser positiven Ionen nimmt k_1 eine negative Ladung an, die durch den Schließungsdraht nach k_2 abfließt. Hier haben also die Wasserstoff-Ionen der diese Elektrode umgebenden Schwefelsäure Gelegenheit, sich durch diese negative Ladung zu entionisieren, so daß Wasserstoff in freiem Zustande entweicht.

Bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff kann ebenfalls chemische Energie in elektrische umgesetzt werden. Hierfür setzt man zwei oben zugeschmolzene und ebenda mit Platinelektroden versehene Röhren in verdünnte Schwefelsäure, von denen die eine mit Wasserstoff, die andere mit Chlorgas gefüllt wird; wobei man aber dafür sorgt, daß die Elektroden in die Säure reichen. Bringt man einen Schließungsdraht zwischen die Elektroden, so geht durch diesen ein kräftiger Strom. Die in den Platinelektroden absorbierten Gase treiben nämlich ihre Ionen in die Umgebung; hierdurch wird die H-Elektrode negativ, die Chlorelektrode positiv; die H- und Cl-Ionen gehen jedoch in der verdünnten Schwefelsäure in Lösung.

Zum Schlusse sei noch ein Beispiel angeführt, bei dem Strom dadurch erhalten wird, daß Ionen nur zum Teil ihre Ladungen abgeben. Wenn man in eine Kochsalzlösung oben ein Stück Eisenblech und unten ein Platinblech hineinhängt, so zeigt das Galvanoskop, das in den Schließungsbogen zwischen den Metallen eingeschaltet ist, keinen Strom an. Wird jedoch das auf dem Boden liegende Platinblech durch Einwerfen von ein wenig festem Eisenchlorid mit Ferri-Ionen umgeben, so entsteht augenblicklich ein Strom; denn die Ferri-Ionen geben durch den Draht $^1/_3$ von ihrer (positiven) Ladung an das Eisenblech ab, wodurch dieses in den Stand gesetzt wird, fortgesetzt Ferro-Ionen in die Flüssigkeit zu entsenden, bis alles zugefügte Ferrichlorid in Ferrochlorid übergeführt ist.

Charakteristisch für alle diese Arten der Stromerzeugung ist, daß die Stoffe, welche in Reaktion treten, voneinander getrennt sind. Bei der Oxydation von Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid wird dieses letztere nicht in das Gefäß gebracht, in dem das $SnCl_2$ war, sondern in das andere; bei der Fällung von

Chlorsilber wird das Silbernitrat nicht in die Kochsalzlösung gebracht, sondern in die $NaNO_3$-Lösung, u. s. f. Die Reaktion trat nur deshalb ein, weil die eine Gattung Ionen ihre Ladung ganz oder zum Teil durch den Schließungsdraht an die andere Elektrode sandte, wo sie entweder Atome in Ionen umsetzte, oder vorhandene Ionen auf höhere Ladung brachte oder endlich entgegengesetzt geladene Ionen in neutrale Atome verwandelte.

Wenn also chemische Reaktionen bei passender Versuchsanordnung einen elektrischen Strom erzeugen können, so kann umgekehrt das Vorhandensein eines derartigen Stromes das Stattfinden einer chemischen Reaktion andeuten. Cohen hat dies benutzt, um die Übergangspunkte einiger kristallwasserhaltiger Salze und auch anderer Systeme auf elektrischem Wege zu bestimmen. Denken wir uns ein Salz, welches bei bestimmter Temperatur sein Kristallwasser verliert, z. B. Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; dieses hat bei ca. 33° einen Übergangspunkt, wobei das wasserfreie Salz dauerd existenzfähig wird. Nun kann einige wenige Grade unterhalb 33° das wasserfreie Salz, einige Grade oberhalb dieser Temperatur das wasserhaltige Salz, in Berührung mit seiner gesättigten Lösung, während einiger Zeit im labilen Zustande beharren. Da diese Lösungen mit verschiedenen festen Phasen (die eine nämlich mit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, die andere mit Na_2SO_4) in Berührung sind, so haben sie nicht dieselbe Konzentration; bei der Umwandlungstemperatur werden aber diese Konzentrationen einander gleich, da alsdann beide feste Phasen mit jeder Lösung in Berührung sind, dieselben also identisch werden müssen. Die elektrische Methode läuft nun darauf hinaus, die Verschiedenheit der Konzentrationen der an den beiden festen Phasen gesättigten Lösungen zur Bildung einer Kette zu verwenden.

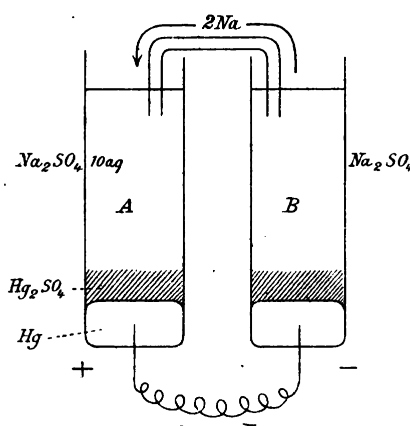


Fig. 71. Übergangselement.

Dies kann folgendermaßen geschehen: in den beiden Cylindern *A* und *B* befindet sich unten Quecksilber (siehe Fig. 71). Durch eingeschmolzene Platindrähte und einen Metalldraht stehen beide untereinander in leitendem Kontakt. Über dem Quecksilber befindet sich unlösliches Merkurosulfat. Darüber befindet sich in *A* ein breiiges Gemenge von Na_2SO_4 10 aq und Wasser, in *B* ein solches

von Wasser und Na_2SO_4. Unterhalb des Umwandlungsproduktes ist die Lösung in *B* in labilem Zustande und konzentrierter als die in *A*, welche stabil ist. Die Folge davon ist, daß Natrium-Ionen durch den Heber von der konzentrierten nach der verdünnten Lösung diffundieren, während sich gleichzeitig in *B* eine äquivalente Menge SO_4-Ionen mit einem Teil des Quecksilbers zu Merkurosulfat vereinigt, indem diese ihre negative Ladung an das übrige Quecksilber abgeben. Es entsteht so ein elektrischer Strom, welcher im Schließungsdraht von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung geht. Richtung und Intensität desselben können durch ein eingeschaltetes Galvanometer bestimmt werden. Wird jetzt der ganze Apparat allmählich erwärmt, so nähern sich die Konzentrationen in *A* und *B* einander um so mehr, je näher man dem Umwandlungspunkt kommt und werden in diesem Punkte gleich groß. Die Intensität des Stromes nimmt daher fortwährend ab und wird im Umwandlungspunkt Null. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so wird jetzt die Lösung in *A* labil und konzentrierter als diejenige in *B*, welche dann stabil geworden ist. Infolgedessen wird die Stromrichtung umgekehrt. Durch diese Methode ist es möglich, den Umwandlungspunkt mit großer Schärfe zu bestimmen.

278. Wie in **276** bemerkt, hängt die elektromotorische Kraft, welche bei chemischen Prozessen gewonnen werden kann, in hohem Maße von der Lösungstension der Metalle ab. Die Kenntnis der letzteren ist daher von sehr großer Wichtigkeit. Man kann sie ermitteln auf Grund der bereits angegebenen Gleichung:

$$E = \frac{RT}{n} l \frac{P}{p}.$$

E, der Potentialunterschied zwischen einem Metall und der wäßrigen Lösung eines seiner Salze, kann gemessen werden; alle andern Größen in dieser Gleichung sind bekannt außer *P*, welches demnach aus derselben berechnet werden kann. In der nachstehenden Tabelle findet man einige dieser Werte zusammengestellt.

Metall	Valenz	Lösungstension *P* in Atmosphären
Mg	2	10^{43} Atm.
Zn	2	10^{18} „
Cd	2	10^{7} „
Fe	2	10^{3} „
Pb	2	10^{-2} „
Cu	2	10^{-12} „
Hg	1	10^{-15} „
Ag	1	10^{-15} „

Aus diesen Zahlen sieht man, wie kolossal verschieden die Lösungstension ist; für Magnesium und Zink beträgt sie viele Millionen Atmosphären, für Kupfer, einwertiges Quecksilber und Silber dagegen nur Trillionstel einer Atmosphäre. Wenn auch die Zahlen der Tabelle noch mit relativ großen Fehlern behaftet sind, wegen der Schwierigkeit, die Potentialdifferenz einer Metallsalzlösung gegen das Metall genau zu bestimmen, geben sie doch die Größenordnung der *P*-Werte zuverlässig an.

Nachstehend einige solche Potentialunterschiede zwischen Metallen und ihren Salzen in $^1/_1$ normaler Lösung:

Mg	+ 1·22	Volt	Pb	− 0·10	Volt
Zn	+ 0·51	„	Cu	− 0·60	„
Cd	+ 0·19	„	Hg	− 0·99	„
Fe	+ 0·06	„	Ag	− 0·101	„

Das Vorzeichen dieser Potentialdifferenzen ist direkt ersichtlich aus den Lösungstensionen. Der Elektrolyt, in den Zink eingetaucht ist, muß ein positives, das Metall selbst ein negatives Potential annehmen, weil keine Zinklösung konzentriert genug sein kann, um die Entsendung von (positiven) Zink-Ionen durch das Metall zu verhindern; Kupfer muß dagegen einer Cu-Lösung gegenüber positiv werden; denn auch in der verdünntesten Lösung ist der osmotische Druck der Cu-Ionen größer als die Lösungstension des Metalles.

279. Die genauere Kenntnis der Spannungsreihe der Metalle in Elektrolyten hat große praktische Wichtigkeit. Überall, wo Kombinationen verschiedener Metalle, Legierungen, Metallüberzüge u. s. w. dem Einfluß der Atmosphäre ausgesetzt sind, ist die Gelegenheit zur Bildung kurzgeschlossener Ketten gegeben. In einer solchen wird allgemein das Metall mit der größten Lösungstension aufgelöst werden, das andere intakt bleiben. Ein verzinkter („galvanisierter“) Eisendraht wird daher auch an Stellen, wo der Zinküberzug beschädigt ist, nicht so stark rosten, als wenn er nicht verzinkt wäre. Umgekehrt ist es eine bekannte Tatsache, daß verzinntes Eisen schneller rostet, als unverzinntes. Der atmosphärische Niederschlag wirkt nämlich als Elektrolyt auf die Kombination Zinn-Eisen derart ein, daß Eisen die sich auflösende (negative) Elektrode wird. Es müssen sich dann Eisensalze bilden, welche unter Abspaltung der Säure in Rost übergehen. Der folgende Versuch bestätigt diese Erklärung. Ein Eisen- und ein Zinnstab seien verbunden durch einen Metalldraht, in welchen ein Galvanoskop eingeschaltet ist. Taucht man diese Metalle in Wasser ein, in welches Luft und Kohlensäure eingeleitet wird und in dem sich eine Spur Kochsalz befindet (welches immer in der Luft

schwebt und durch den Regen niedergeschlagen wird), so gerät die Nadel in Bewegung; das Eisen ist wirklich Anode und bereits nach einer Stunde ist eine dünne gelbe Rostschicht darauf wahrzunehmen. Die Zinnschicht des Weißbleches wird deshalb das unter derselben befindliche Eisen nur dann vor dem Rosten schützen, wenn dieselbe ganz unverletzt ist. Löst sich der Zinnüberzug ab, so daß das Eisen bloßgelegt wird, so beginnt es an diesen Stellen sehr schnell zu rosten, schneller, als wenn es nicht verzinnt wäre. Verzinktes Eisenblech dagegen zeigt beim Abspringen der Zinkdecke keine Spur von Rost.

280. Ein Ion wird nur dann aus einer Lösung austreten können, wenn eine Kraft darauf einwirkt, die größer ist als die Lösungstension, gerade so, wie auch elektrisch neutrale Moleküle nicht eher aus ihrer Lösung auskristallisieren können, als wenn ihr osmotischer Druck größer geworden ist wie der der gesättigten Lösung. Die Abscheidung eines Ions kann bewirkt werden, wenn man es einer elektrischen Kraft aussetzt; dies ist das eigentliche Wesen der Elektrolyse; für die Abscheidung eines Ions ist also eine bestimmte elektromotorische Kraft nötig, deren Betrag $\frac{RT}{n} l \frac{P}{p}$ ist (s. oben), und die deshalb um so größer sein muß, je größer die Lösungstension und je kleiner der osmotische Druck der Ionen ist. Da jedoch gleichzeitig an Anode und Kathode die Elektrolyse erfolgt, erhält man die Totalkraft E, die Zersetzungsspannung, welche für die Ausführung einer Elektrolyse nötig ist, indem man die Summe der Kräfte bildet, welche für die Abscheidung des Kations und des Anions nötig sind, also:

$$E = E_1 + E_2 = \frac{RT}{n_1} l \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2} l \frac{P_2}{p_2}.$$

Wenn man verschiedene Arten von Anionen und Kationen zugleich in einer Lösung hat, ein Fall, der stets vorliegt, wenn man mit wäßrigen Lösungen arbeitet (da ja das Wasser selber — wenn auch nur äußerst wenig — ionisiert ist), so wird Elektrolyse erfolgen können, wenn E groß genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kation-Arten und eine der vorhandenen Anion-Arten abzuscheiden.

Hierauf ist eine Methode gegründet worden, durch Anwendung von verschiedenen elektromotorischen Kräften eine elektrolytische Trennung von Metallen zu bewirken. Nicht die Stromdichte ist in erster Linie für den elektrolytischen Prozeß von Wichtigkeit (wie man früher meinte), sondern der Potentialunterschied an den Elektroden. Es gelingt z. B. auf diese Weise leicht, Kupfer von Zink zu trennen. Bei schwachem Strom kann sich aus einer Lösung,

die beiden Ionen enthält, ausschließlich Cu abscheiden; verstärkt man ihn, so fällt auch Zink nieder. — In vielen Fällen werden die Ionen des Wassers leichter abgeschieden als die des gelösten Elektrolyten. Bei der Elektrolyse von Kaliumhydroxyd z. B. scheiden sich an der Anode OH-Ionen ab (welche sich zu Wasser und Sauerstoff umsetzen), an der Kathode jedoch nicht die Kalium-Ionen, sondern — trotz ihrer äußerst geringen Konzentration — die Wasserstoff-Ionen, weil ihre Lösungstension viel kleiner ist als die des Kaliums.

281. Die Zersetzungsspannungen E für einige Ionen sind hierunter zusammengestellt. Die Zahlen beziehen sich auf normale Lösungen:

E_1 (Kationen)		E_2 (Anionen)	
$Ag^{\cdot}$	− 0·771	J'	0·520
$Cu^{\cdot\cdot}$	− 0·329	Br'	0·993
$H^{\cdot}$	0·0	O''	1·08
$Pb^{\cdot\cdot}$	+ 0·148	Cl'	1·417
$Cd^{\cdot\cdot}$	+ 0·420	OH'	1·68
$Zn^{\cdot\cdot}$	+ 0·770	SO_4''	1·9
		HSO_4'	2·6

Die Zersetzungsspannung für Wasserstoff ist hier gleich Nu gesetzt. Weil man ja stets Anode und Kathode hat, kann man von allen obenstehenden Zahlenwerten E_1 eine willkürliche, aber gleiche Größe abziehen und zu den E_2-Werten hinzuaddieren, ohne daß dadurch der Wert von $E = E_1 + E_2$ sich ändert. Das Zeichen O'' bezieht sich auf eine weitere Ionisation des Hydroxyl-Ions:

$$OH' = O'' + H^{\cdot},$$

die nach Nernst, wenn auch in äußerst geringer Menge, angenommen werden muß.

Aus diesen Zahlen sind wichtige Schlüsse zu ziehen. Erstens kann man mit Hülfe derselben sofort die Zersetzungsspannungen von allen Ionenkombinationen angeben. Zinkbromid z. B. wird zu seiner Elektrolyse 0·94 + 0·74 = 1·68 Volt bedürfen, wenn die Ionen normale Konzentration besitzen. Die Elektrolyse von Salzsäure erfordert 1·31 + 0 = 1·31 Volt u. s. w. Wir sehen auch, daß es leicht möglich sein muß, Silber von Kupfer elektrolytisch zu trennen, da der Unterschied ihrer Zersetzungsspannungen beinahe 0·5 Volt beträgt; auch die elektrolytische Scheidung von Jod und Brom sowie von Brom und Chlor scheint im Prinzip ausführbar.

Die Reihenfolge der Metalle in der vorstehenden „Spannungsreihe“ ist von unten nach oben auch diejenige, nach der das vorher-

gehende Metall die folgenden aus ihren Lösungen ausfällt. In der Tat kann man dies als eine Elektrolyse auffassen. Ist einmal eine Spur des aufgelösten Metalles auf dem hineingebrachten andern Metall niedergeschlagen, so bilden die beiden Metalle mit der Flüssigkeit ein Element, welches die umgebende Lösung elektrolysiert. Die Formel

$$E = \frac{RT}{n} l \frac{P}{p}$$

lehrt nun jedoch, daß die E-Werte, außer von der Lösungstension, auch vom osmotischen Druck der Kationen abhängen. Bei sehr beträchtlichen Konzentrationsänderungen der Salzlösung müßte daher E so stark verändert werden, daß die Reihenfolge der Metalle eine andere würde; der Fall wäre z. B. denkbar, daß Blei durch Kadmium nicht gefällt wird.

Die „Spannungsreihe“ der Anionen läßt ebenfalls wichtige Schlußfolgerungen zu. Brom muß aus der Lösung von Jodiden das Jod, Chlor aus der Lösung von Bromiden das Brom, schnell frei machen, wegen der großen Verschiedenheit ihrer Zersetzungsspannung. Wir sehen ferner, daß Chlor im stande sein muß, aus saurer Lösung Sauerstoff zu entwickeln, nicht jedoch Brom oder Jod. Es ist aber auch bekannt, daß die Entwicklung von Sauerstoff durch Chlor äußerst langsam vor sich geht, in starkem Gegensatz zu der Schnelligkeit, mit der das Chlor dem Brom seine negative Ladung entzieht:

$$Cl_2 + 2Br' = Br_2 + 2Cl'.$$

Dies ist nach dem Vorstehenden nicht zu verwundern; das Chlor muß sich, um in den Ionenzustand überzugehen, doch des Ions O'' bedienen, von dem nur eine äußerst geringe Menge zugegen ist; denn das in relativ viel größerer Anzahl vorhandene Hydroxyl-Ion OH, welches nach Abgabe seiner negativen Ladung auch eine, dem Chlor äquivalente Sauerstoffmenge liefern würde, hält in saurer Lösung seine Ladung um mehr als 0·3 Volt fester als das Chlor-Ion.

Bor.

282. Dieses Element kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur mit Sauerstoff verbunden im **Borax** ($Na_2B_4O_7$) und in der **Borsäure** (H_3BO_3) vor. Man kann es durch Reduktion von Borsäureanhydrid B_2O_3 oder Borax vermittelst Magnesiumpulver erhalten. Das so gewonnene Produkt wird mit Wasser und Salzsäure ausgekocht und darauf mit Fluorwasserstoff behandelt oder mit Borax geschmolzen. Nach erneutem Auskochen mit Wasser hat man das reine Element vor sich in Gestalt eines

kastanienbraunen amorphen Pulvers vom spez. Gewicht 2·45. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt nicht im elektrischen Lichtbogen.

In geschmolzenem Aluminium löst es sich auf und kristallisiert daraus beim Abkühlen in durchsichtigen, meist etwas gefärbten Kristallen, welche in Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Härte dem Diamant nahe kommen. Dieselben enthalten außer dem Bor auch Aluminium und Kohlenstoff. Diese kristallisierte Modifikation ist viel widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse als die amorphe.

Das amorphe Bor verbindet sich unter Feuererscheinung direkt mit Fluor und Chlor; an der Luft erhitzt verbrennt es zu B_2O_3. Bei sehr hoher Temperatur verbindet es sich mit Stickstoff zu Borstickstoff BN. Es reduziert viele Verbindungen wie CuO und PbO, zersetzt Wasserdampf bei Rotglühhitze. Durch Erhitzen mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in Borsäure übergeführt. Auch kochende Alkalilauge greift es an (wie Aluminium):

$$2B + 2KOH + 2H_2O = 2KBO_2 + 3H_2.$$

Borwasserstoff. Wenn Borsäureanhydrid mit einem Überschuß von Magnesiumpulver reduziert wird, bildet sich Magnesiumborür Mg_3B_2. Letzteres entwickelt beim Eintragen in Salzsäure ein höchst unangenehm riechendes Gas, welches aus Wasserstoff und ein wenig Borwasserstoff besteht. Dieses Gasgemisch brennt mit grüner Flamme.

Beim Abkühlen desselben mit Hülfe von flüssiger Luft erhielt Ramsay daraus ein Gas B_3H_3; wahrscheinlich enthielt es auch BH_3.

Halogenverbindungen.

Borchlorid BCl_3 kann direkt aus den Elementen dargestellt werden oder so, daß man ein Gemisch von Bortrioxyd und Kohle im Chlorstrom erhitzt; d. h. nach demselben Verfahren, welches auch zur Bereitung von $SiCl_4$ (**192**) dient. BCl_3 kocht bei 17°; seine Dampfdichte entspricht der genannten Formel. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Borsäure zerlegt; mit Hülfe dieser Reaktion ist die Zusammensetzung der Verbindung ermittelt worden.

Borfluorid BFl_3 entsteht analog wie Siliciumfluorid (**193**), wenn das Oxyd mit einem Gemenge von Fluorcalcium und Schwefelsäure erwärmt wird:

$$B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3H_2SO_4 = 2BFl_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O.$$

Es ist ein Gas, von welchem Wasser 700—800 Vol. auflöst; eine solche konzentrierte Lösung raucht an der Luft. Beim Verdünnen scheidet sie nach einiger Zeit Borsäure ab, während sich Borfluorwasserstoffsäure ·$HFl \cdot BFl_3$ in der Lösung befindet.

Diese Säure läßt sich daraus nicht isolieren; jedoch sind Salze derselben bekannt. Es liegt demnach eine sehr weitgehende Analogie mit $SiFl_4$ vor.

Sauerstoffverbindungen des Bors.

Borsäureanhydrid B_2O_3 wird durch Erhitzen von Borsäure als glasige Masse erhalten. Es ist sehr hygroskopisch und geht durch solche Wasseraufnahme wieder in Borsäure über. Mit HFl bildet es Fluorbor. Nur bei sehr hoher Temperatur ist B_2O_3 flüchtig.

283. Borsäure H_3BO_3 wird hauptsächlich in Italien in der Maremme di Toscana gefunden. Dem Boden dort entströmende Dampfstrahlen (soffioni oder fumaroli) enthalten ein wenig Borsäure. Sie werden in Wasser geleitet, welches die Borsäure aufnimmt. Diese Flüssigkeit läßt man zunächst absitzen und leitet sie sodann durch eine sehr lange, flache Bleipfanne, welche durch den Dampf von andern soffioni auf ca. 50—60° erwärmt wird. Bei dieser Temperatur verflüchtigt sich die Borsäure nur zu einem sehr kleinen Teile mit den Wasserdämpfen und kristallisiert bei genügender Konzentration aus. Sie wird gereinigt, indem man sie in Borax verwandelt, welcher umkristallisiert und dann, um die Borsäure zurückzugewinnen, durch Salzsäure zerlegt wird.

Borsäure kristallisiert in fettglänzenden Kristallblättchen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Diese Lösung wirkt als schwaches Antiseptikum und findet als solches Verwendung. Bei 100° verliert die Borsäure 1 Mol. Wasser, wobei sie in Metaborsäure HBO_2 übergeht; bei 140° entsteht Tetraborsäure $H_2B_4O_7 = 4B(OH)_3 - 5H_2O$, deren Natriumsalz der Borax ist.

Von der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sind keine Salze bekannt, wohl aber von der Metaborsäure; dieselben sind jedoch sehr unbeständig und werden schon durch Kohlensäure in Salze der Tetraborsäure umgewandelt:

$$4NaBO_2 + CO_2 = Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3.$$

Das bekannteste Salz der Borsäure ist der Borax $Na_2B_4O_7 + 12H_2O$, öfters auch Tinkal genannt. Beim Erhitzen bläht derselbe sich stark auf, indem das entweichende Kristallwasser das halb geschmolzene Salz auseinander treibt; bei weiterem Erwärmen schmilzt er zu einer glasigen Masse zusammen. Dieselbe besitzt die Eigenschaft, Metalloxyde aufzulösen, wobei einige Metalle gefärbte Doppelborate bilden; darauf beruht die Verwendung des Borax in der qualitativen Analyse. Diese Fähigkeit des Borax wird leicht verständlich, wenn man seine Formel $2NaBO_2 + B_2O_3$ schreibt. Das Borsäureanhydrid B_2O_3 kann man als den mit den Metalloxyden sich

verbindenden Teil desselben ansehen. Auf derselben Eigenschaft beruht seine Verwendung beim Löten; das Lot haftet nämlich nur auf dem reinen Metall. Wenn man nun zuerst ein wenig Borax auf die Metalloberfläche bringt und sie mit dem Lötkolben erhitzt, wird die Oxydhaut entfernt.

Die Borsäure ist nur eine schwache Säure; ihre Salze sind daher sehr merklich hydrolysiert, was — wie immer — mit der Verdünnung zunimmt. Durch einen einfachen Versuch, den ROSE bereits vor vielen Jahren angestellt hat, läßt sich dies veranschaulichen. Man setzt zu einer konzentrierten Boraxlösung Lackmus und dann Essigsäure hinzu, bis die Farbe gerade rot geworden ist; verdünnt man darauf, so wird die Flüssigkeit blau, weil Alkali frei wird und Borsäure selbst kaum auf Lackmus wirkt.

Aluminium.

284. Dieses Metall kommt nicht gediegen, wohl aber in zahlreichen Verbindungen und in großen Mengen in der Natur vor. Die Edelsteine Rubin, Saphir und Korund (ausgezeichnet durch seine Härte) bestehen aus Al_2O_3, welches durch Spuren von andern Oxyden gefärbt ist. Ton, Porzellanerde oder Kaolin sind hauptsächlich Aluminiumsilikat. Viele andere Silikatgesteine wie Feldspat, Glimmer u. a. enthalten es als Base. Ein eigentümliches Aluminium-Mineral ist der Kryolith oder Eisstein $3NaFl \cdot AlFl_3$, der auf Grönland und Island angetroffen wird.

Das Metall wurde von WÖHLER 1827 zuerst erhalten; es kann aus dem Chlorid durch Reduktion mit Natrium gewonnen werden, wird jedoch gegenwärtig ausschließlich durch Zersetzung von Aluminiumoxyd mittels des elektrischen Stromes dargestellt. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von Tonerde in geschmolzenem Kryolith, bei hoher Temperatur mit Kohlenelektroden, elektrolysiert.

Das Aluminium ist silberweiß; es hat ein kleines spez. Gewicht, nämlich 2·583; es ist sehr dehn- und ziehbar, läßt sich zu Draht und Blech wie feinster Folie verarbeiten und schmilzt bei ca. 700°. Bei 600° fängt es an zu erweichen.

Aluminium ist an der Luft beständig, weil es sich bald mit einer fest anhaftenden Oxydschicht bedeckt; dünne Blättchen verbrennen beim Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre mit hellem Lichte. Durch verdünnte Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, durch verdünnte Schwefelsäure nur wenig angegriffen. In Salzsäure löst es sich leicht auf und ebenso in KOH unter Wasserstoffentwicklung, wobei Aluminate entstehen.

Ehe durch die Bemühungen von Deville Aluminium in großem Maßstab dargestellt wurde (seit 1850) und seine Eigenschaften näher bekannt waren, hatte man große Hoffnungen auf dieses „Silber aus Ton" gesetzt; man meinte, daß es bei wohlfeiler Produktion die andern Metalle verdrängen und sogar dem Eisen Konkurrenz bereiten würde. Diese Erwartungen sind jedoch, als das Metall wirklich billig dargestellt werden konnte, nicht in Erfüllung gegangen. Die Ursache muß größtenteils in den Eigenschaften des Metalles gesucht werden; seine Weichheit, seine geringe Festigkeit gegen Zug und Druck, seine Angreifbarkeit durch Laugen (Seife), Essigsäure, sind wenig erwünscht. Zum Teil beruht dies jedoch auf Verunreinigungen mit geringen Mengen von Eisen u. s. w., welche in dem technischen Metalle vorhanden sind und die seine Eigenschaften erheblich verändern können. Daher rührt auch die große Meinungsverschiedenheit, welche über die Verwendbarkeit des Metalles besteht. Spuren von Natrium machen das Metall durch Wasser angreifbar, derart, daß in solches Aluminiumblech durch Wasser Löcher eingefressen werden, während es in reinem Zustande davon nicht angegriffen wird.

Auch einige Legierungen des Aluminiums haben praktische Ver-Verwendung gefunden. Hier ist zu nennen die Aluminiumbronze, welche aus Kupfer und 5—12% Aluminium besteht. Sie besitzt Goldfarbe und Glanz; das Kupfer wird zäher, härter und schmelzbarer. Wegen der großen Festigkeit und Elastizität wird sie für physikalische Instrumente (Wagebalken) und für Uhrfedern benutzt. Eine Legierung von Aluminium und einigen Prozenten Magnesium ist unter dem Namen Magnalium bekannt.

Das Aluminium reduziert, wie Goldschmidt zeigte, viele Oxyde unter heftiger Wärmeentwicklung (**293**); die Reduktion geht von selbst weiter, wenn sie an einem Punkte der Masse eingeleitet ist. Zu diesem Zwecke benutzt man eine „Zündkirsche", bestehend aus einem Gemenge leicht Sauerstoff abgebender Körper, wie $KClO_3$ u. a., in welchem ein Stück Magnesiumband steckt; letzteres zündet man mit dem Streichholz an. Man benutzt diese Wärmeentwicklung, um eiserne Bolzen weißglühend zu machen, sowie zum Schweißen von Eisenbahnschienen u. dgl.; zu diesem Zwecke werden dieselben mit einer aus Eisenoxyd, Sand und Aluminiumpulver bestehenden Masse umgeben, welche durch eine Art von Zement zusammengekittet wird. Zündet man diese Masse an, so brennt sie von selbst weiter und erhitzt dabei den Bolzen bis zur Weißglut.

Ein Amalgam des Aluminiums ist leicht zu erhalten, wenn man Aluminiumfeile mit einer $^1/_2$%igen Sublimatlösung in Berührung bringt. Dieses Amalgam zersetzt merkwürdigerweise das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig (unter H-Entwicklung und Bildung von $Al(OH)_3$). Dabei gehen weder basische noch saure Stoffe in Lösung; es ist also ein neutrales Reduktionsmittel.

Verbindungen des Aluminiums.

285. Das einzige bekannte Oxyd des Aluminiums, die Tonerde Al_2O_3, entsteht durch Erhitzen von Al-Salzen oder Aluminium-

hydroxyd; es ist ein weißes amorphes Pulver, das in Säuren leicht löslich ist; wenn es jedoch stark geglüht wird, ist es nicht mehr löslich. Man muß es dann durch Schmelzen mit Kali oder $KHSO_4$ aufschließen. In der Natur kommt es kristallisiert vor (**284**).

Künstlich kann man Rubin und Saphir erhalten, wenn man das amorphe Al_2O_3 mit Bleioxyd in einem hessischen Tiegel bei heftiger Rotglut schmilzt. Die Kieselsäure des Tiegels scheidet dann aus dem zuerst gebildeten Bleialuminat $PbO \cdot Al_2O_3$ die Tonerde in schönen Kristallen ab, die völlig den natürlichen gleichen; durch Zusatz von ein wenig Kaliumbichromat erhält man Kristalle von der Farbe des natürlichen Rubins; Kobaltoxyd liefert Saphir.

Aluminiumhydroxyd $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ fällt als Hydrogel (**195**) nieder, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit Ammoniak versetzt; durch Zersetzung der Aluminate erhält man es als ein weißes Pulver. In Frankreich kommt ein wasserarmes Hydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ in großen Massen als Mineral Bauxit vor. Aluminiumhydroxyd besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure wie den einer schwachen Base. Seine Salze mit Säuren sind in wäßriger Lösung zum Teil hydrolytisch gespalten und reagieren daher sauer (**239**). In Alkalien löst es sich unter Bildung von Aluminaten, wie AlO_2K, AlO_2Na und AlO_3Na_3; diese fallen amorph aus, wenn man zu der alkalischen Lösung Alkohol zufügt; sie werden bereits durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. — Aluminiumhydroxyd ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch in einer Lösung von Aluminiumchlorid. Wenn diese Lösung der Dialyse unterworfen wird, ist es möglich, sie völlig von Salzsäure (die infolge hydrolytischer Spaltung darin vorhanden ist) zu befreien und so eine kolloidale Lösung des Hydroxyds zu erhalten. Mit schwachen Säuren bildet es keine Salze.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ ist am leichtesten so darzustellen, daß man über Aluminiumfeile, die in einem Porzellan- oder Glas-

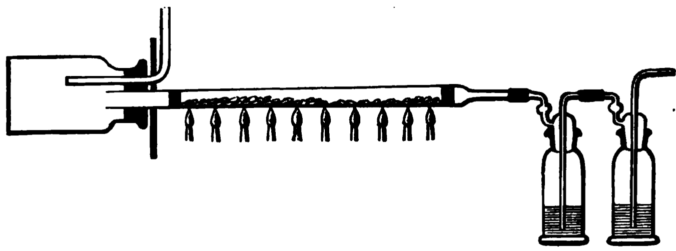


Fig. 72. Darstellung des Aluminiumchlorid.

rohr erhitzt wird, trocknen Chlorwasserstoff leitet (Fig. 71). Ist die Reaktion einmal eingetreten, so geht sie von selbst weiter. Es ist jedoch praktischer, das Rohr fortwährend zu erhitzen, da das $AlCl_3$ dann als weiße Kristallmasse in die Vorlage hinüber sublimiert.

$AlCl_3$ ist sehr hygroskopisch; eine wäßrige Lösung kann nur unter Zusatz von überschüssiger Salzsäure bereitet werden, weil sich sonst — infolge hydrolytischer Spaltung — das Hydroxyd der Tonerde niederschlägt. Durch Verdampfen einer solchen Lösung läßt sich $AlCl_3$ nicht gewinnen, da es sich wegen der dabei stattfindenden fortgesetzten Entfernung eines der Spaltungsprodukte (HCl) völlig in Salzsäure und Hydroxyd zersetzt. Die Dampfdichte des Chlorids entspricht bis 440° der Formel Al_2Cl_6, oberhalb 760° jedoch $AlCl_3$. Das Chlorid vereinigt sich mit KCl und NaCl zu Verbindungen wie $AlCl_3 \cdot KCl$, welche ohne Zersetzung eingedampft werden können. Man kennt auch Verbindungen $AlCl_3 \cdot PCl_3$, $AlCl_3 \cdot POCl_3$ u. s. w. In der organischen Chemie ist das wasserfreie Chlorid ein wichtiges synthetisches Hülfsmittel.

Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O$ wird durch Behandlung von Ton mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten; das Produkt löst man in Wasser und läßt es kristallisieren. Es vereinigt sich mit Alkalisalzen zu Doppelsalzen von dem allgemeinen Typus

$$\overset{\mathrm{I}}{R}_2SO_4 \cdot \overset{\mathrm{III}}{R'}_2(SO_4)_3 + 24H_2O.$$

Solche Salze heißen Alaune. R kann hierin K, Na, Am, Cs, Rb, Tl und eine organische Base sein, R′ außer Al auch Fe (Oxyd) und Cr. Diese Alaune kristallisieren alle in Oktaëdern und Würfeln, welche zu beträchtlicher Größe anwachsen und Mischkristalle bilden können. Der gewöhnliche Alaun, d. i. Kali-Alaun, wird in der Färberei als Beizmittel (Organ. Chemie **357**) verwendet, für diesen Zweck aber mehr und mehr durch Aluminiumsulfat und Na-Aluminat ersetzt. In der Nachbarschaft von Rom kommt das Mineral Alaunstein vor, welches die Zusammensetzung $K(AlO)_3(SO_4)_2$ hat, aus diesem wird Alaun bereitet.

Bei der Vereinigung von zwei Salzen können zwei Fälle eintreten: Es entsteht ein neues Salz, das in verdünnter wäßriger Lösung andere Ionen hat, als die beiden Salze für sich, oder dies ist nicht der Fall. Für ersteres ist ein gutes Beispiel das gelbe Blutlaugensalz. Man hat in diesem keine Eisen- oder Cyan-Ionen mehr; es muß als $K_4(FeCy_6)$ aufgefaßt werden. Solche Salze nennt man komplexe. Die Alaune sind Beispiele der zweiten Art. Eine verdünnte Alaunlösung besitzt alle Reaktionen, welche die Komponenten getrennt zeigen; ihr Leitvermögen ist das Mittel von dem der beiden Salze getrennt für sich bei gleicher Konzentration u. a. m. Bei dieser Art der Verbindung von Salzmolekülen spricht man von einem Doppelsalz. Zwischen beiden Arten bestehen aber Übergänge, wobei wohl komplexe Ionen gebildet werden, aber neben

diesen die ursprünglichen Ionen teilweise vorhanden bleiben. Ein Beispiel dieser Art sahen wir in den komplexen Kupfer-Ammoniumsalzen.

286. Aluminiumsilikat, Kaolin, entsteht in der Natur aus den zahlreichen Alkali-Tonerde-Doppelsilikaten durch Verwitterung, wobei das Alkalisilikat ausgelaugt wird und das in Wasser unlösliche Al-Silikat zurückbleibt. Dies ist der Ton, welcher meistens durch Eisenoxyd bräunlich gefärbt ist. Er bildet den Grundstoff für die Tonwarenindustrie, vom rohen Backstein bis zum feinsten Porzellan; wobei im einzelnen Falle natürlich Material von verschiedener Reinheit gebraucht wird. Die Backsteine werden aus eisen- und kalkhaltigem Ton (Lehm) geformt und dann bis zum Zusammensintern erhitzt. Unter Tonwaren (Fayence, Majolika, Küchengeschirren etc.) versteht man alle Waren, deren innere Masse porös ist, aus gebranntem Ton (öfters mit Quarz gemischt) besteht und erdigen Bruch zeigt, und die mit einer Glasur aus leicht schmelzbaren Silikaten überzogen sind. Diese Glasur wird angebracht, indem man in den Ofen Kochsalz bringt. Durch die heißen Wasserdämpfe entstehen Salzsäure und NaOH, welches letztere sich mit dem Ton zu einem Na-Al-Silikat vereinigt. Beim Porzellan sind die Poren der Tonmasse völlig durch geschmolzenes Silikat erfüllt, wozu man sie vor dem Brennen mit Feldspat und Quarz mischt; je geringer diese Beimengungen sind, desto schwieriger ist das Porzellan zu brennen, desto widerstandsfähiger ist es aber auch gegen Temperaturwechsel.

Der Ton ist das verbreiteteste feuerfeste Material, welches nicht allein gegen hohe Temperaturen und schnelle Änderungen derselben widerstandsfähig ist, sondern auch gegen chemische Agentien.

Ultramarin ist ein sehr schöner blauer Farbstoff, welcher künstlich erhalten wird, indem man ein Gemisch von Ton, Soda, Schwefel und Holzkohle unter Luftabschluß erhitzt. In der Natur kommt es unter dem Namen Lasurstein vor. Man faßt es gewöhnlich als eine Verbindung von Na-Al-Silikat mit Polysulfiden des Natriums auf. Hierfür spricht u. a., daß es von Säuren unter H_2S-Entwicklung angegriffen wird, wobei die Farbe verschwindet, während es gegen Alkalien beständig ist. Man ist noch im Unklaren, welche Substanz eigentlich dem Ultramarin die blaue Farbe erteilt.

Gallium, Indium, Thallium.

287. Die Existenz des Galliums ist von Mendelejeff in derselben Weise vorausgesagt worden (218), wie dies für das Germanium geschah; das hypothetische Eka-aluminium ist 1875 von Lecocq de Boisbaudran in einer Zinkblende mittels der Spektralanalyse entdeckt worden. Sein Spektrum besteht aus zwei violetten Linien. Es ist äußerst selten. Das Metall ist weiß,

schmilzt bereits bei 30° und hat das spez. Gewicht 5·9. Es oxydiert sich nur oberflächlich an der Luft und wird von Wasser nicht angegriffen. Wie das Aluminium wird es von Salpetersäure sehr wenig angegriffen, löst sich jedoch leicht in Salzsäure und auch in Kalilauge und Ammoniak. Mit Al geht es Legierungen ein, welche bei geringem Al-Gehalt infolge der Schmelzpunktserniedrigung des Galliums bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und Wasser beinahe so kräftig zersetzen wie Natrium.

Auch in seinen Verbindungen zeigt das Gallium sehr viel Analogie mit dem Aluminium; das Hydroxyd löst sich ebenfalls in Alkalien auf; das Chlorid $GaCl_3$ raucht wie $AlCl_3$ an der Luft und die Lösung gibt beim Eindampfen Salzsäure ab. Galliumsulfat gibt mit Ammoniumsulfat einen Alaun $Ga_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Durch Schwefelwasserstoff wird Gallium nur aus essigsaurer Lösung gefällt; hierin entspricht es dem Zink (216).

Vom Indium war bereits bei der Besprechung des periodischen Systems (217) die Rede, weshalb es hier ganz kurz erledigt werden darf; es wurde an seinem Spektrum, einer blauen Linie, entdeckt. Auch dieses Element ist sehr selten; es kommt ebenfalls in einigen Zinkblenden vor. Das Metall ist weiß, Schmelzp. 176°, spez. Gewicht 7·42, an der Luft unveränderlich; bei hoher Temperatur verbrennt es mit blauer Flamme zum Oxyd In_2O_3. Das Chlorid $InCl_3$ ist hygroskopisch; seine wäßrige Lösung zersetzt sich nicht beim Eindampfen. Das Sulfat bildet mit $(NH_4)_2SO_4$ einen Alaun; das Hydroxyd ist in Alkalien löslich.

288. Das Thallium ist von diesen drei Elementen am meisten verbreitet, wenngleich es stets nur in geringer Menge vorkommt. Es findet sich zuweilen in den Abraumsalzen Carnallit und Sylvin und manchmal auch in Schwefelkiesen und Zinkblenden. Beim Rösten der letzteren in den Schwefelsäurefabriken wird das Thallium mit dem Rauch fortgeführt und setzt sich in den Flugstaubkanälen und im Kammerschlamm ab. Hieraus wird es durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Salzsäure (besser HJ) gewonnen, wobei sich schwer lösliches TlCl (TlJ) abscheidet. Dieses Element ist von Crookes ebenfalls auf spektroskopischem Wege entdeckt worden; sein Spektrum ist eine hellgrüne Linie.

Das Thallium ist ein weiches Metall, ungefähr wie Natrium, und von bläulicher Farbe wie Blei. Spez. Gewicht 11·8, Schmelzp. 290°. In feuchter Luft oxydiert es sich schnell an der Oberfläche; Wasser zersetzt es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Bei höherer Temperatur verbrennt es mit schön grüner Flamme. In Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich leicht auf, in Salzsäure dagegen wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids nur langsam.

Das Thallium bildet zwei Reihen von Verbindungen; die Thalloverbindungen leiten sich vom Oxyd Tl_2O die Thalliverbindungen vom Oxyd Tl_2O_3 ab. Erstere haben viel Ähnlichkeit mit denen der Alkalien und dem Silber. Dieses äußert sich z. B. in der Löslichkeit des Hydroxyds und des Karbonats, deren Lösungen alkalisch reagieren. Auch sind viele Thalliumsalze mit K-Salzen isomorph und geben wie letztere Doppelsalze mit Platinchlorid Tl_2PtCl_6; ferner existiert der Alaun $Tl_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ und auch noch andere Doppelsulfate z. B. $Tl_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, welche den entsprechenden Kalium-Doppelsulfaten analog sind. Anderseits erinnert das Thallium durch die Schwerlöslichkeit seiner Halogenüre (das Jodür ist am wenigsten, das Chlorür am leichtesten löslich) an Silber und Blei, auch bezüglich der Reihenfolge dieser Verbindungen nach der Löslichkeit.



In den Thalliverbindungen ist das Element wie die andern der Gruppe dreiwertig, in dieser Verbindungsform gibt es leicht Doppelsalze und sind seine Salze in wäßriger Lösung erheblich hydrolysiert.

Übersicht der Gruppe. (III des periodischen Systems.)

289. Die Elemente B, Al, Ga, In, Tl bilden eine natürliche Gruppe, in der die letzten drei Glieder für sich wieder untereinander mehr Analogie in den physikalischen Eigenschaften zeigen. Wir sahen etwas Ähnliches bereits in der ersten Gruppe bei Cu, Ag, Au, sowie in der zweiten bei Zn, Cd, Hg. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über einige physikalische Eigenschaften.

	B	Al	Ga	In	Tl
Atomgewicht . . .	11	27·1	70	113	204·1
Spez. Gewicht . .	2·45	2·58	5·9	7·4	11·8
Schmelzpunkt . .	sehr hoch	700°	30°	176°	290°

Bei den Spektren von Ga, In, Tl kann man wieder bemerken, daß die Linien mit dem Steigen des Atomgewichtes sich nach dem Rot hin verschieben (**265**).

In chemischer Beziehung ist hervorzuheben, daß alle Elemente dieser Gruppe dreiwertig sind und die Basizität ihrer Oxyde mit steigendem Atomgewicht zunimmt; Borhydroxyd (Borsäure) hat noch ausschließlich saure Eigenschaften; aber auch die Hydroxyde der anderen Elemente sind in Alkalien löslich; sogar $Tl(OH)_3$. Da die niedern Oxyde der Metalle meistens stärker basisch sind als die höheren, ist es nicht befremdend, daß Thalliumoxydulhydrat eine starke Base ist.

Die seltenen Erden.

290. In der Mitte der periodischen Tabelle (S. 263) befindet sich eine Anzahl von Elementen, deren Oxyde man unter dem Namen der seltenen Erden zusammenfaßt.

Bezüglich mehrerer derselben herrscht noch große Unsicherheit, nämlich darüber, ob sie überhaupt Elemente sind oder Gemenge. An dieser Ungewißheit ist die große Übereinstimmung schuld, welche sie in ihren Eigenschaften zeigen und die daher rührende Schwierigkeit, sie voneinander zu trennen. Als Elemente sieht man gegenwärtig an: Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthan (La), Ytterbium (Yb), Cer (Ce), Erbium (Er), Praseodym (Pr), Neodym (Nd) und Samarium (Sa); weiter werden noch angeführt Terbium und Thulium.

Diese Elemente kommen in einigen seltenen Mineralien vor, welche hauptsächlich in Schweden und in Grönland gefunden werden; dies sind Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit u. a.

Seitdem die Oxyde des Cers und Thoriums für das Gasglühlicht von Auer von Welsbach Verwendung finden, wird eifrig nach Mineralien gesucht, in welchen die seltenen Erden vorkommen. Es hat sich denn auch ergeben, daß dieselben lange nicht so „selten" sind, wie man früher glaubte. Namentlich in dem Monazitsand hat man eine reiche Quelle für solche Erden gefunden; derselbe kommt in sehr beträchtlichen Mengen in den Vereinigten Staaten von Amerika, in Canada und in Brasilien vor. Er besteht hauptsächlich aus einem Phosphat von Ca, La und Di, mit wechselnden Mengen von Thoriumsilikat und -phosphat.

Um die seltenen Erden daraus zu isolieren, werden diese Mineralien sehr fein gepulvert und mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu schwacher Rotglut erhitzt. Hierdurch werden die seltenen Erden in Sulfate verwandelt und die Kieselsäure in die unlösliche Form gebracht. Man löst nun die Sulfate in Eiswasser auf, in welchem sie sich viel besser lösen als in warmem Wasser (da bei höherer Temperatur ein schwerlösliches Hydrat entsteht). Aus dieser Lösung kann man sie durch Oxalsäure fällen, da ihre Oxalate (auch in verdünnten Säuren) schwer löslich sind. Man erreicht so ihre Trennung von Fe, Al u. a. Die Oxalate werden durch Erhitzen in die Oxyde verwandelt.

Eine große Schwierigkeit besteht darin, diese Oxyde voneinander zu trennen. Hierfür sind verschiedene Methoden in Gebrauch. Man benutzt die Eigenschaft der Sulfate des Cers, Lanthans und Didyms, in einer gesättigten Natriumsulfatlösung unlöslich zu sein (durch Bildung von Doppelsalzen), um dieselben von Erbium, Ytterbium und Yttrium zu scheiden. Die Nitrate der einzelnen Metalle dieser Gruppe sind gegen Hitze sehr verschieden beständig; darauf hat man eine andere Trennungsmethode gegründet, indem man durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen nur einige der Nitrate zersetzt und dann die unzersetzten durch Wasser auszieht; eine dritte Methode ist die fraktionierte Fällung der Lösungen durch Ammoniak. Auch durch fraktionierte Fällung mit Kaliumchromat (wobei die schwerlöslichen neutralen Chromate sich abscheiden) kann man Trennungen ausführen, die sonst nur sehr schwierig zu bewirken sind. Für diese Trennungsmethoden ist häufig von Nutzen, daß die Lösungen von einigen dieser Metalle Absorptionsspektra geben (die beiden Didymmetalle Erbium, Samarium u. s. w.); man kann danach leicht beurteilen, ob man nach Anwendung einer bestimmten Methode eine Trennung erreicht hat.

Bezüglich einiger der besser bekannten seltenen Erden soll hier noch etwas Näheres mitgeteilt werden:

Cer tritt hauptsächlich im Cerit auf, der etwa 60% davon enthält. Seine Salze sind farblos wenn rein, und geben kein Absorptionsspektrum (263). Um Ceroxyd von Lanthan- und Didymoxyd zu trennen (letzteres ist ein Gemisch von Pr und Nd), werden diese Oxyde mit einer wäßrigen Lösung von Chromsäure erwärmt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird zur Trockenheit verdampft und einige Zeit auf 110° erhitzt. Das Cerchromat zersetzt sich dabei, indem es Ce_2O_3 bildet. Wird die Masse sodann mit Wasser extrahiert, so gehen Lanthan- und Didymchromat in Lösung, während das unlösliche Ceroxyd zurückbleibt. Eine andere Methode ist, die Lösung mit Ammoniumpersulfat zu behandeln, wobei nur das Cer als basisches Salz gefällt wird.

Das Metall gleicht dem Eisen, läßt sich aber mit dem Messer schneiden und ist luftbeständig, indem es sich mit einer schwarzen Oxydschicht bedeckt.



Bei höherer Temperatur verbrennt es. Cer bildet zwei Reihen von Salzen, die farblosen Cerosalze, welche dem Oxyd Ce_2O_3 entsprechen und die Cerisalze, die sich von CeO_2 ableiten und gelb oder braun sind.

Lanthan kann man von Didym trennen, indem man seiner Lösung soviel Natronlauge zusetzt, bis die Flüssigkeit kein Absorptionsspektrum (s. oben) mehr zeigt. In dem Niederschlag hat man dann Didym und ein wenig Lanthan, die Flüssigkeit dagegen ist didymfrei. Das Lanthan ist nur dreiwertig. Sein Oxyd La_2O_3 und seine Salze sind in reinem Zustande ganz farblos.

Das Didym wurde früher für ein Element gehalten; Auer von Welsbach hat es in zwei Komponenten zerlegt, welche Praseodym und Neodym genannt wurden; für diese Trennung macht man Gebrauch von der verschiedenen Löslichkeit, welche ihre Doppelsalze mit Kaliumsulfat, gegenüber einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung, besitzen. Die Praseodymsalze sind grün und geben grüne Lösungen; die Neodymsalze haben Amethystfarbe und geben rote Lösungen.

Scandium ist ebenfalls ein dreiwertiges Element; seine Existenz wurde von Mendelejeff, der es Ekabor nannte, vorausgesagt (vgl. 218). Es gehört durch seine Trivalenz in die Aluminiumgruppe; sein Hydrat $Sc(OH)_3$ ist gelatinös, aber in überschüssigem Alkali unlöslich.

Ytterbium. Das Oxyd Yb_2O_3 ist der Hauptbestandteil der früher für ein elementares Oxyd gehaltenen Erbinerde (aus Euxenit und Gadolinit), welche zudem noch die Oxyde von Scandium, Yttrium, Erbium u. a. enthält. Man erhält die Yttererde durch fraktioniertes Erhitzen des Nitratgemisches (vgl. oben). Die Salze des Ytterbiums sind farblos und besitzen kein Absorptionsspektrum.

Die Salze des Samariums sind gelb und haben ein charakteristisches Spektrum.

Titan, Zirkonium und Thorium.

291. Diese seltenen Elemente schließen sich dem Kohlenstoff und Silicium ebenso an wie Kalium, Rubidium und Caesium dem Li und Na, und wie Ca, Sr und Ba dem Beryllium und Magnesium. Titan und Zirkonium geben noch säurebildende Oxyde, während Thorium nur basische Oxyde bildet.

Das Titan hat sehr viel Analogie mit dem Silicium; es kommt häufig zusammen mit diesem vor, aber stets nur in kleiner Menge. Das Element kann durch Reduktion des Oxyds mit Hülfe von Aluminium gewonnen werden. Es hat weiße Farbe, ist sehr hart und äußerst schwer schmelzbar; spez. Gewicht 4·87. — Titandioxyd kommt in drei Kristallformen vor, Rutil, Anatas und Brookit. — Titanchlorid $TiCl_4$ wird bereitet, indem man Chlor über ein glühendes Gemenge von Kohle und TiO_2 leitet; es ist eine Flüssigkeit, die an der Luft raucht, da sie durch Wasser in HCl und Titansäure zersetzt wird. Titansäure $Ti(OH)_4$ scheidet sich als weißes, amorphes Pulver ab, wenn man zu der salzsauren Lösung titansaurer Salze Ammoniak zugibt. Dies hat seine Ursache in der schwach basischen Natur des Ammoniaks und in der schwach sauren der Titansäure; infolge davon ist das titansaure Ammoniak vollständig hydrolytisch gespalten (239). Die Titansäure bildet wie die Kieselsäure und die Zinnsäure leicht Polysäuren (195). In Alkalien löst sich die Säure zu Titanaten auf, die auch durch Schmelzen von TiO_2 mit Alkalien erhalten werden. Anderseits ist Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure löslich; die Titansäure bleibt auch beim Eingießen einer solchen Lösung in Wasser gelöst,

weil der Überschuß an Schwefelsäure die hydrolytische Spaltung verhindert. Man kennt sowohl höhere wie niedere Oxyde des Titans. Ein zitronengelbes höheres Oxyd TiO_3 entsteht, wenn man die schwefelsaure Lösung der Titansäure mit H_2O_2 versetzt (38).

Zirkonium kommt in der Natur hauptsächlich als Zirkon $ZrSiO_4$ vor. Moissan erhielt aus diesem Mineral direkt das Zirkoniumkarbür CZr, indem er dasselbe mit Zuckerkohle gemischt im elektrischen Ofen während zehn Minuten heftig erhitzte (1000 Amp. und 40 Volts). Das Silicium verflüchtigt sich hierbei größtenteils. Wird das Karbür bei dunkler Rotglut mit Chlor behandelt, so geht es in das Chlorid über. Zirkonchlorid verhält sich gegen Wasser analog wie $TiCl_4$ und $SnCl_4$.

Das Hydroxyd $Zr(OH)_4$ wird durch NH_3 aus den sauren Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt; es ist unlöslich in Alkalien, bildet jedoch beim Schmelzen mit letzteren Salze wie Na_2ZrO_3 und Na_4ZrO_4, welche durch Wasser zersetzt werden. Der mehr basische Charakter des Hydroxyds geht auch noch daraus hervor, daß es mit Schwefelsäure ein Sulfat $Zr(SO_4)_2$ liefert, welches aus Wasser umkristallisiert werden kann. — Zirkonerde ZrO_2 strahlt bei starkem Erhitzen ein sehr intensives Licht aus und wird deshalb auch wohl für das Drummondsche Kalklicht (13) an Stelle von Kalk verwendet.

Thorium wird gegenwärtig hauptsächlich aus Monazitsand gewonnen; es ist ferner im Thorit von Arendal enthalten; das Hydroxyd $Th(OH)_4$ ist unlöslich in Alkalien, das Sulfat kristallisiert mit $9H_2O$.

Thorium und Ceroxyd haben für das Auersche Gasglühlicht Verwendung gefunden. Ein feines Baumwollgespinnst („Strumpf") wird mit einer Lösung von Thorium- und Cernitrat getränkt, die in solchem Verhältnis darin enthalten sind, daß nach dem Glühen 98—99% Thoriumoxyd und 1—2% Ceroxyd als Asche zurückbleiben. Dies Aschenskelett wird durch eine Bunsenflamme zum Glühen gebracht und strahlt dann ein intensives Licht aus. Dies kommt wahrscheinlich daher, daß ein solcher Aschenstrumpf nur eine geringe Menge roter Strahlen und Strahlen von noch größerer Wellenlänge aussendet, dagegen viele Strahlen von kürzerer Wellenlänge; somit wird nur sehr wenig Energie durch Aussendung von Strahlen, die wenig Licht geben, verloren gehen. Dennoch gibt ein Strumpf, der aus Thor- oder Ceroxyd allein besteht, sehr wenig Licht und ebenso ein solcher, der diese beiden Oxyde in einem andern Verhältnis, wie das oben angegebene, enthält. Was das Cer betrifft, so kommt dies daher, daß seine Menge dann zu groß ist, um durch die Flamme zu vollem Glühen gebracht zu werden. Eine analoge Erscheinung beobachtet man bei einer qualmenden Flamme, welche weniger Licht gibt als eine nicht qualmende, weil sie zu viel Kohlenstoff enthält. Daß nicht das Thoroxyd das Licht aussendet, beweist der Umstand, daß ein Strumpf, der hauptsächlich aus Ceroxyd besteht und nur 1—2% Thoroxyd enthält, nur sehr wenig Licht gibt. Wir müssen also annehmen, daß in dem Strumpf feine Ceroxydteilchen auf einen sehr schlechten Wärmeleiter, dem Thoroxyd, ausgebreitet sind, und diese, da ihre Masse klein ist, im stande sind, die hohe Temperatur zu erreichen, bei der sie das gewünschte helle Licht ausstrahlen; denn die Lichtstärke einer Flamme steigt ungefähr mit der fünften Potenz ihrer Temperatur.

Bei dem elektrischen Glühlicht von Nernst hat der Glühkörper die Form eines Stiftes; er wird aus einem Gemenge seltener Erden hergestellt. Die beiden Enden des Stiftes sind mit den Zuleitungsdrähten der Stromquelle verbunden. Bei gewöhnlicher Temperatur geht durch den Stift kein Strom hindurch. Erwärmt man ihn jedoch, wofür ein brennendes Streichholz genügt, so

geht — bei genügender Spannung — zuerst ein wenig, dann mehr von dem Strome hindurch, indem dieser selbst den Glühkörper weiter erhitzt, sodaß schließlich, innerhalb sehr kurzer Zeit, helle Weißglut erreicht wird. Das merkwürdige dieser Lampe ist, daß der Stift den elektrischen Strom elektrolytisch und nicht wie ein Metall leitet. Dies geht zunächst schon daraus hervor, daß sein Leitvermögen, wie das von Elektrolyten, durch Temperaturerhöhung wächst, während dasjenige von Metallen dabei abnimmt; und dann aus der Tatsache, daß bei fortwährender Benutzung mit Gleichstrom am kathodischen Ende der Stift Metall abzuscheiden anfängt.

Vanadium, Niobium, Tantalium.

292. Diese sehr selten vorkommenden Elemente schließen sich in Verbindungsformen und Eigenschaften dem Stickstoff und Phosphor an; wie in jeder Gruppe tritt auch hier mit steigendem Atomgewicht der metallische Charakter mehr in den Vordergrund.

Vanadium, welches in einigen Eisenerzen und als Vanadinbleierz (Pb-Salz der Vanadiumsäure) vorkommt, ist charakterisiert durch einen großen Reichtum an Verbindungsformen. Man kennt z. B. die Chloride VCl_2, VCl_3, VCl_4 und VCl_5. Auch ein Oxychlorid $VOCl_3$ ist bekannt, welches ebenso wie $POCl_3$ durch Wasser zersetzt wird. Das höchste Oxyd, V_2O_5, eine braune Masse, ist ein Säureanhydrid. Es bildet Salze, die sich von den Säuren H_3VO_4 (Orthosäure) und HVO_3 Metavanadinsäure ableiten, ist also dem P_2O_5 analog. Von Wichtigkeit ist das Ammoniummetavanadinat NH_4VO_3; dieses ist in Salmiaklösung unlöslich, wovon man bei der Abscheidung des Vanadiums aus seinen Erzen Gebrauch macht. Die letzteren werden zu diesem Zwecke mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen, wodurch Na-Vanadinat entsteht, das mit Wasser ausgezogen wird. Wenn man diese Lösung mit Salmiak sättigt, so fällt nach einiger Zeit NH_4VO_3 als sandiges Pulver aus. Durch Erhitzen wird es in V_2O_5 verwandelt. Dies ist zugleich die charakteristische Reaktion auf Vanadiumsäure.

Niobium und Tantalium bilden flüchtige Chlorverbindungen, $NbCl_5$ und $TaCl_5$, die (wie PCl_5) durch Wasser zersetzt werden. Charakteristisch für diese Elemente sind besonders ihre Doppelfluorüre $2\,KFl \cdot NbOFl_3$ und $2\,KFl \cdot TaFl_5$. Letzteres ist in Wasser schwer, ersteres leicht löslich. Diese Verbindungen werden benutzt um die beiden Elemente zu trennen. Die Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bilden mit Basen Salze der Niobsäure H_3NbO_4 und Tantalsäure H_3TaO_4. Das Element Niobium wird in freiem Zustande durch Erhitzen von Niobsäure mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhalten. Es enthält dann etwa 3% Kohlenstoff. Durch Säuren wird es nicht angegriffen; es gleicht mehr dem Bor oder Silicium als den Metallen.

Chrom.

293. Chrom kommt vornehmlich im Chromeisenstein $FeOCr_2O_3$ (294), seltener im Rotbleierz $PbCrO_4$ vor. Zur Darstellung von Chromverbindungen dient ausschließlich der erste; er wird zu diesem

Zwecke mit Alkali geschmolzen, wobei Chromate entstehen, die mit Wasser ausgezogen werden.

Das Element ist schon lange bekannt, aber doch erst 1894 von Moissan in größerer Menge vollkommen rein erhalten worden. Dieser reduzierte Chromoxyd Cr_2O_3 mit Kohle im elektrischen Ofen. Leichter ist die Darstellung nach der Methode von Goldschmidt (284) durch Reduktion von Chromoxyd mittels Aluminiumfeile. Sorgt man dafür, daß ein Überschuß von Chromoxyd vorhanden ist, so wird das Chrom völlig frei von Aluminium erhalten.

Das auf diese Weise erhaltene schwere Metall ist glänzend, feil- und polierbar; es schmilzt nicht in der Knallgasflamme, wird aber im elektrischen Ofen völlig dünnflüssig; Glas ritzt es nicht (während das Karbür C_2Cr_3 sogar Quarz und Topas ritzt). Bei gewöhnlicher Temperatur verhält es sich wie ein edles Metall, d. h. es ist an der Luft durchaus beständig.

Das Chrommetall tritt nach Hittorfs Untersuchungen in zwei durchaus verschiedenen Zuständen auf. Das nach Goldschmidts Verfahren gewonnene Metall wird von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Es ist inaktiv. Erhitzt man es jedoch mit einer solchen Säure, so tritt heftige Wasserstoffentwicklung ein, während $CrCl_2$ in Lösung geht. Das Metall ist in den aktiven Zustand übergegangen; denn die Wasserstoffentwicklung dauert nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur an und sie tritt jetzt auch ein, wenn man das Metall abspült und in kalte verdünnte Salzsäure legt. Verbindet man das in einer solchen Flüssigkeit befindliche Chrom durch einen Schließungsdraht mit einem Platinblech, das in Silbernitratlösung eingetaucht ist, während beide Flüssigkeiten durch eine konzentrierte Salpeterlösung leitend verbunden sind, so erhält man eine galvanische Kette von 1·8 Volt elektromotorischer Kraft. Das aktive Chrom steht demnach in der Spannungsreihe zwischen Kadmium und Zink. Kombiniert man dagegen inaktives Chrom in der gleichen Weise mit Platin, so beträgt die elektromotorische Kraft nur 0·3 Volt. Zwischen diesen beiden Grenzzuständen des Metalles liegen sehr viele Zwischenstufen; der inaktive Zustand ist stabiler als der aktive. Beide Zustände lassen sich in folgender Weise nach Belieben herstellen: Wenn man das in Salzsäure eingetauchte aktive Metall zur Anode eines stärkeren Stromes macht, so hört die Wasserstoffentwicklung sofort auf und man sieht bald von der Oberfläche des Metalles gelbe Schlieren von Chromsäure herabfallen. Das Metall ist inaktiv geworden. Kehrt man jetzt die Stromrichtung um (Chrom Kathode), so bewirkt der Strom zunächst eine starke Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche des Metalles. Unterbricht man nun den Strom, so wird, wenn auch viel schwächer, weiter Wasserstoff entwickelt. Das Metall ist wieder aktiv geworden. — Man könnte geneigt sein, die Inaktivität des Chroms einfach dem Umstande zuzuschreiben, daß es sich an der Luft, in Berührung mit Oxydationsmitteln oder als Anode, mit einer äußerst dünnen Oxydschicht bedeckt, welche es gegen weitere Einwirkung schützt. Manche der obenstehenden Tatsachen könnten dadurch ganz gut erklärt werden, wie z. B. das Aktivwerden des Metalles beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Aber auch durch Erwärmen mit Lösungen der Chlor-

alkalien wird Chrom aktiv. Dies ist eine der Tatsachen, welche die Existenz zweier Zustände wahrscheinlicher machen.

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen; dieselben leiten sich ab von CrO Chromoxydul, Cr_2O_3 Chromoxyd und CrO_3 Chromsäureanhydrid.

Oxydulverbindungen.

Diese zeigen eine sehr große Neigung, durch Sauerstoffaufnahme in Chromoxydverbindungen überzugehen. Sie können daher nur bei vollkommenem Luftabschluß aufbewahrt werden. Eine Lösung des Chlorürs $CrCl_2$ wird durch Reduktion von Cr_2Cl_6 mit Zink und Schwefelsäure erhalten. Sie zeigt eine sehr schöne blaue Farbe, welche bei Sauerstoffzufuhr sehr leicht in Grün übergeht. Wenn man die Lösung von $CrCl_2$ in eine gesättigte Lösung von Na-Acetat eingießt, so fällt Chromoacetat als rotes kristallinisches Pulver nieder, welches im Vergleich zu andern Chromosalzen sehr luftbeständig ist und zur Darstellung derselben dienen kann. Das Hydroxydul $Cr(OH)_2$ ist gelb.

Oxydverbindungen.

294. Cr_2O_3 Chromoxyd entsteht durch Erhitzen von Chromsäureanhydrid CrO_3 oder von Ammoniumchromat (**107**). Kristallisiert wird es so erhalten, daß man Chromylchlorid CrO_2Cl_2 durch eine glühende Röhre leitet. Die amorphe Verbindung ist grün, die kristallisierte schwarz. Nach dem Glühen ist es in Säuren unlöslich. Mit Silikaten geschmolzen färbt es diese schön grün, weshalb es zum Färben von Glas und Porzellan benutzt wird.

Guignets Grün, ein schöner Farbstoff, wird durch Schmelzen von Kaliumbichromat (1 Gewichtsteil) mit Borsäure (3 Gewichtsteile) bereitet. Durch Ausziehen mit Wasser wird K-Borat in Lösung gebracht und es bleibt $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$, der Farbstoff, zurück.

Das Hydrogel des Chromoxyds $Cr_2O_3nH_2O$ fällt nieder, wenn ein Chromsalz mit Ammoniak versetzt wird. Es ist hellblau, löst sich aber in Kali- oder Natronlauge mit grüner Farbe; durch Kochen einer solchen Lösung wird ein wasserärmeres Oxyd von andrer Farbe abgeschieden. Die Bildung dieses wasserärmeren Oxyds erklärt das Entstehen der Fällung, wenn man annimmt, daß die Lösung desselben bei geringerer Konzentration der Chrom-Ionen gesättigt ist, als die Lösung des wasserreicheren Oxyds; die alkalische Flüssigkeit ist daher in Bezug auf das wasserärmere Oxyd übersättigt und dieses muß sich abscheiden. Die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Alkalien weist auf schwach saure Natur desselben hin;

auch mit andern Metallen kann es Salze bilden, welche sich meist vom Hydroxyd CrO·OH herleiten. Ein Beispiel dieser Art ist der natürliche Chromeisenstein.

Das Chromhydroxyd ist nur eine schwache Base; demnach bildet es Salze mit schwachen Säuren (Kohlensäure, Schwefligsäure u. a.)

Chromchlorid $CrCl_3$ wird dargestellt, indem man Chromoxyd mit Kohle gemischt im Chlorstrom erhitzt. Es sublimiert dann in glänzenden violetten Kristallblättchen. Bei 1200—1300° entspricht die Dampfdichte der Formel $CrCl_3$. Reines Chromchlorid wird von Wasser erst bei anhaltendem Kochen gelöst; enthält es jedoch Spuren von $CrCl_2$, so löst es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf. Nach Ostwald ist dies eine katalytische Beschleunigung der Lösungsgeschwindigkeit. Die Lösung ist grün; beim Verdunsten setzen sich grüne Kristalle $Cr_2Cl_6 + 12H_2O$ daraus ab, welche an der Luft zerfließen. Letztere erhält man auch aus der salzsauren Lösung des Hydrogels.

Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$ zeigt wie andere Chromsalze (Nitrat, Chromalaun u. s. w.) die Eigentümlichkeit, sich in kaltem Wasser mit violetter Farbe zu lösen, welche beim Erwärmen in Grün übergeht. Diese grüne Farbe wandelt sich beim Erkalten der Sulfatlösung sehr langsam, bei andern Salzen schnell wieder in Violett um. Aus der violetten Lösung kristallisieren bei langsamem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur die Salze aus, das Sulfat z. B. mit $15H_2O$; aus der grünen Lösung dagegen erhält man beim Verdunsten nur amorphe kleberige Massen.

Behufs Aufklärung dieser Erscheinungen hat man hauptsächlich die Sulfatlösung studiert, weil hier die grüne Modifikation sich am längsten hält. Dabei hat sich ergeben, daß der Prozeß auf einer Abspaltung von Schwefelsäure beruht (aus zwei Mol. Sulfat ein Mol. Schwefelsäure) und daß dabei grüne „Chromschwefelsäuren“ entstehen, d. h. Substanzen mit einem komplexen Chromschwefelsäure-Ion, da dieselben weder die Reaktionen auf Chrom noch die auf Schwefelsäure geben. So wird aus einer grünen Lösung des Sulfats nur $^1/_3$ der Schwefelsäure durch Chlorbaryum direkt gefällt, d. h. es ist nur noch $^1/_3$ der ursprünglich in der violetten Lösung anwesenden SO_4-Ionen vorhanden. Man kann den Übergang der violetten in die grüne Lösung daher folgendermaßen formulieren:

$$\underset{\text{violett}}{2Cr_2(SO_4)_3} + H_2O = H_2\mathit{SO_4} + \underset{\substack{\text{komplexes Ion}\\ \text{grün}}}{[Cr_4O(SO_4)_4]}\mathit{SO_4}$$

Nur die schräg gedruckten SO_4 werden gefällt.



Diese Chromschwefelsäuren sind bei mäßiger Verdünnung ebenso stark ionisiert wie die Schwefelsäure selbst.

Analog verhält sich Chromchlorid $CrCl_3$. Eine violette Lösung desselben kann erhalten werden, wenn man die violette Sulfatlösung mit der berechneten Menge Chlorbaryum behandelt. Aus dieser violetten Lösung von $CrCl_3$ schlägt Silbernitrat alles Chlor bei gewöhnlicher Temperatur direkt nieder. Wird die Lösung jedoch einige Zeit gekocht und darauf abgekühlt, so fällt $AgNO_3$ nur noch 1 von den 3 Cl-Atomen direkt bei gewöhnlicher Temperatur aus; die zwei andern müssen sich mit Cr zu einem komplexen Ion verbunden haben.

Chromalaun $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ kann am besten so bereitet werden, daß man in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat SO_2 einleitet:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Es kann in großen Oktaëdern von mehreren Centimetern Kantenlänge erhalten werden.

Chromsäureverbindungen.

295. Von dem Oxyd CrO_3, Chromsäureanhydrid, leiten sich wie von SO_3 Salze von der Formel M_2CrO_4 ab; während jedoch von SO_3 auch die Säure H_2SO_4 selbst, die Schwefelsäure, beständig ist, kennt man H_2CrO_4 nicht. Wenn man zu einem Chromat eine Säure zugibt, erhält man nur CrO_3; die Säure H_2CrO_4 zerfällt direkt in H_2O und das Anhydrid. Die Salze der Chromsäure sind isomorph mit den entsprechenden Sulfaten.

Chromsäureanhydrid erhält man, wenn einer konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat Schwefelsäure zugesetzt wird; es scheidet sich dann in Form von langen, roten, rhombischen Nadeln ab, welche, wenn völlig frei von Schwefelsäure, an der Luft nicht zerfließen; in Wasser sind sie leicht löslich. Durch Erhitzen auf 250° werden sie in Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Chromsäureanhydrid ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel; seine Lösung kann nicht durch Papier filtriert werden, weil es dieses oxydiert. Tröpfelt man starken Alkohol auf CrO_3, so entzündet er sich, während zugleich Cr_2O_3 entsteht; Salzsäure wird zu Chlor und H_2O oxydiert, schweflige Säure zu Schwefelsäure; leitet man trocknes NH_3 über CrO_3-Kristalle, so erfolgt Reduktion unter Feuererscheinung (**107**). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickelt sich Sauerstoff und es entsteht Chromsulfat. Durch Schwefelwasser-

stoff wird die wäßrige Lösung unter Abscheidung von Schwefel reduziert. CrO_3 zeigt also verschiedene Eigenschaften der Peroxyde wie PbO_2, BaO_2 u. a.

Neben den normalen Salzen der Chromsäure wie K_2CrO_4 kennt man auch Bichromate, Trichromate u. s. w., welche man sich durch Vereinigung von 1 Mol. des neutralen Salzes mit 1 oder mehreren Molekülen CrO_3 entstanden denken kann:

$$K_2CrO_4 + CrO_3 \text{ oder } \underset{\text{Bichromat}}{K_2Cr_2O_7}; \; K_2CrO_4 + 2CrO_3 \text{ oder } \underset{\text{Trichromat}}{K_2Cr_3O_{10}} \text{ u. s. w.}$$

Wenn man zu einer Lösung von 1 Mol. Chromat $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure zugibt, schlägt die gelbe Farbe der Chromatlösung in die rote des Bichromats um; ein CrO_4-Ion gibt an die Wasserstoff-Ionen, welche durch die freie Säure hinzugekommen sind, seine elektrische Ladung und ein Atom Sauerstoff ab, wodurch Wasser entsteht, und bildet mit einem zweiten CrO_4-Ion das rote Ion Cr_2O_7:

$$4K^{\cdot} + 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} + SO_4'' = 4K^{\cdot} + Cr_2O_7'' + H_2O + SO_4''.$$

Saure Salze der Chromsäure existieren, wegen dieser reduzierenden Wirkung der H-Ionen auf die CrO_4-Ionen, nicht.

Die Chromsäure ist eine schwache Säure, was sich u. a. daraus ergibt, daß ihre in Wasser unlöslichen Salze (des Ba, Pb, Ag) von starken Säuren leicht gelöst werden (**146**).

Chromsaure Salze der Alkalien erhält man stets, wenn eine Chromverbindung mit Alkalikarbonat und einem Oxydationsmittel zusammengeschmolzen wird. Letzteres ist überflüssig, wenn man den Sauerstoff der Luft durch Umrühren mit der geschmolzenen Masse genügend in Berührung bringt. Der Chromeisenstein wird technisch in dieser Weise auf Chromate verarbeitet; zu diesem Zwecke wird er in Flammöfen mit Soda und Kalk geröstet:

$$2Cr_2O_3 \cdot FeO + 4Na_2CO_3 + 4CaO + 7O = 4Na_2CrO_4 + 4CaCO_3 + Fe_2O_3.$$

Das so entstandene Natriumchromat wird ausgelaugt und seiner Lösung Schwefelsäure zugesetzt; beim Eindampfen kristallisiert Natriumbichromat $Na_2Cr_2O_7$ aus, welches durch doppelte Umsetzung mit KCl in Kaliumbichromat, das bekannteste Salz, umgewandelt wird.

Kaliumbichromat findet in schwefelsaurer Lösung sehr häufig Anwendung als Oxydationsmittel, wobei es zu Chromisulfat reduziert wird:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O.$$

Es ist eine wichtige technische Aufgabe, aus einer solchen Chromsulfatlösung die Chromsäure zu regenerieren. In den Höchster Farbwerken wird die

Lösung zu diesem Zwecke elektrolysiert zwischen Bleielektroden in einem Kessel, der ein Diaphragma enthält. An der Anode bildet sich Chromsäure, während an der Kathode Wasserstoff frei wird. Zugleich ändert sich hierbei die Konzentration der Schwefelsäure auf beiden Seiten des Diaphragmas. Auf der Anodenseite wird sie größer, auf der Kathodenseite schwächer. Die Anodenflüssigkeit kann ohne weiteres für Oxydationszwecke benutzt werden. Die Chromsäure wird dabei wieder zu Chromoxyd Cr_2O_3 reduziert, und diese reduzierte (an Schwefelsäure reichere) Lösung wird nun in den Kathodenraum, die Flüssigkeit aber, welche sich in derselben befand, an die Anodenseite des Diaphragmas gebracht. Geht der Strom jetzt wieder durch, so gibt die Kathodenflüssigkeit, welche am Anfang der zweiten Operation mehr Schwefelsäure enthält als die Anodenflüssigkeit, ihren Überschuß an diese ab. In dieser Weise wird eine Anhäufung von Schwefelsäure vermieden und dieselbe Lösung kann fortwährend zu Oxydationszwecken verwendet werden.

Die Chromate sind gelb (Ag_2CrO_4 ist rot), die Bichromate rot. Bleichromat $PbCrO_4$ ist in Wasser unlöslich und wird als Farbe unter dem Namen Chromatgelb verwendet.

Beim Erhitzen von Kaliumbichromat mit KCl und Schwefelsäure destilliert eine dunkelrote Flüssigkeit von der Zusammensetzung CrO_2Cl_2, und dem Siedepunkt 117°, die man als das Chlorid der Chromsäure ansehen muß, und die Chromylchlorid oder Chromoxychlorid genannt wird:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O;$$

denn durch Wasser wird sie in CrO_3 und HCl gespalten.

Von dem Halbchlorid der Chromsäure $CrO_2\langle{}^{Cl}_{OH}$ kennt man nur Salze. Das K-Salz z. B. wird durch Erhitzen von Kaliumdichromat mit konzentrierter Salzsäure erhalten.

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2CrO_2\langle{}^{Cl}_{OK} + H_2O.$$

Es kristallisiert in roten Prismen.

Beim Zusammenbringen von Chromsäurelösung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd tritt eine prächtige Blaufärbung auf, welche von Äther beim Schütteln aufgenommen wird. Dieselbe rührt von einer Überchromsäure her, deren Ammoniumsalz $NH_4CrO_5 + H_2O_2$ isoliert werden kann und ein violettschwarzes Pulver, ähnlich gepulvertem Kaliumpermanganat, bildet. In konzentrierter wäßriger Lösung tritt sehr bald Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Bichromat ein.

Molybdän.

296. Dieses relativ seltene Element kommt im Molybdänglanz MoS_2 und Gelbbleierz $PbMoO_4$ vor; zur Herstellung von Molybdänpräparaten dient ausschließlich das erstere. Es wird zu diesem Zweck geröstet und dadurch in MoO_3 übergeführt.

Das Element selbst wird aus seinen Oxyden oder Chloriden gewonnen, indem diese im Wasserstoffstrom zur Rotglut erhitzt

werden. Man erhält es so als stahlgraues Pulver, welches sehr schwer schmilzt und dann eine silberglänzende Metallmasse bildet; spez. Gewicht 8·6. Durch Erhitzen an der Luft wird es in MoO_3 umgewandelt. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure jedoch leicht gelöst.

Das Molybdän ist charakterisiert durch großen Reichtum an Verbindungsformen; einige derselben mögen hier aufgeführt werden.

Neben den Oxyden Mo_2O_3 (schwache Base) und MoO_2 (indifferent) kennt man MoO_3, Molybdäntrioxyd, das wie CrO_3 ein Säureanhydrid ist. Es ist ein weißes Pulver, das beim Erhitzen gelb wird. In Wasser ist es sehr wenig löslich; mit Alkalien bildet es molybdänsaure Salze. In noch höherem Maße als das Chromsäureanhydrid zeigt es Neigung, Polysäuren und Polymolybdate zu bilden, z. B. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ Ammoniumheptamolybdat (abzuleiten von der Säure $7H_2MoO_4 - 4H_2O$) und viele andere. Aus der Lösung eines Molybdats scheiden sich beim Zufügen einer starken Säure schimmernde, weiße Kristallblättchen von Molybdänsäure H_2MoO_4 ab, welche von überschüssiger Säure gelöst werden. Eine derartig aus Ammoniummolybdat mit überschüssiger Salpetersäure bereitete Lösung dient als Reagens auf Phosphorsäure, mit der sie beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 + 14MoO_3 + 4H_2O$ gibt (vgl. **146**).

Von Chloriden kennt man $MoCl_3$, $MoCl_4$ und $MoCl_5$; in den Oxychloriden $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 kann das Molybdän als sechswertig angesehen werden.

Das Chlorid $MoCl_2$ existiert nach MUTHMANN nicht (ebensowenig MoO). Man kennt aber ein Chlorid Mo_3Cl_6, in welchem der zweiwertige Komplex MO_3Cl_4 anzunehmen ist.

Eine sehr charakteristische Reaktion auf Molybdänsäure (die am meisten vorkommende Molybdänverbindung) ist folgende: Man bringt die Substanz mit Zink und Schwefelsäure zusammen; hierdurch entsteht zuerst eine Blaufärbung (ein Molybdat des Molybdänoxyds), welche alsbald durch Grün in Braun übergeht. Diese Braunfärbung wird durch ein Salz von Mo_2O_3 verursacht.

Wolfram.

297. Die Mineralien, in welchen Wolfram vornehmlich vorkommt, sind der Tungstein oder Scheelit $CaWO_4$ und der Wolframit $FeWO_4$. Man erhält das Metall in reinem Zustande durch Reduktion von reiner Wolframsäure mit Aluminiumfeilspänen (**284**). Die Temperatur, welche hierbei entsteht, ist aber nicht hoch genug, um das Metall in Form eines Regulus zu erhalten. Die Reaktionstemperatur läßt sich jedoch sehr bedeutend dadurch erhöhen, daß

dem anzuzündenden Reduktionsgemisch flüssige Luft zugesetzt wird. Die abgeschiedenen Wolframteilchen vereinigen sich dann zu einem geschmolzenen Regulus. Das so erhaltene Metall ist sehr rein, schmiedbar, vom spez. Gewicht 16·6 und ritzt Glas. In Verbindung mit Kohlenstoff ist es sehr viel härter. Der Luft gegenüber ist es sehr beständig; Schwefelsäure, Salzsäure, Königswasser und HFl greifen es nur langsam an, aber ein Gemenge von HFl und HNO_3 löst es rasch auf. In geschmolzenem Kaliumhydroxyd löst es sich langsam unter Wasserstoffentwicklung. Da ein geringer Wolframgehalt die Härte des Stahles beträchtlich erhöht (**Wolframstahl**), so wird das Metall in der Eisenindustrie viel verwendet.

Auch das Wolfram ist, wie das Chrom und das Molybdän, charakterisiert durch seinen Reichtum an Verbindungsformen. Man kennt die Chloride WCl_2, WCl_4, WCl_5 und WCl_6. Die niederen werden aus WCl_6 durch Erhitzen im Wasserstoff- oder CO_2-Strom erhalten. Das Hexachlorid entsteht aus Metall und Chlor; es ist eine schwarzviolette kristallinische Masse; mit Wasser setzt es sich in WO_3 um.

Wolframsäureanhydrid WO_3 wird erhalten, indem die heiße Lösung eines Wolframats mit Salpetersäure gefällt wird; es ist in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in Alkalien. Aus der kalten Lösung der Wolframate wird durch Säuren die **Wolframsäure** $WO(OH)_4$ [$= W(OH)_6 - H_2O$] gefällt. Wolframsäure besitzt wie Chrom- und Molybdänsäure die Fähigkeit, Polysäuren zu bilden; wie die Molybdänsäure zeigt sie ferner die Eigenschaft, mit Phosphor- und Arsensäure zu komplexen Phosphorwolfram- und Arsenwolframsäuren zusammenzutreten. Eine sehr charakteristische Reaktion auf Wolframate ist die folgende: Wenn man eine Wolframatlösung mit Salzsäure versetzt, entsteht ein gelblicher Niederschlag (WO_3). Gibt man darauf $SnCl_2$ zu, so erhält man beim Erwärmen eine prächtig blaue Lösung (W_2O_5).

Uran.

298. Das Hauptmineral für dieses Element ist das **Uranpecherz** U_3O_8, welches meist eisenhaltig ist. Das **Metall** wird durch Erhitzen des Chlorürs mit Natrium oder durch Elektrolyse desselben erhalten, ferner auch durch Reduktion des Oxyds mit Hülfe von Kohlenstoff im elektrischen Ofen; es besitzt silberweiße Farbe und hat das spez. Gewicht 18·7. Es ist im elektrischen Ofen viel flüchtiger als Eisen. Wenn es in der Form eines feinen Pulvers vorliegt, brennt es im Sauerstoffstrom bereits bei 170°. In demselben Zustande zersetzt es das Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Uran verbindet sich bei 1000° in einem Stickstoffstrom sehr leicht mit diesem Element zu einem gelben Nitrür. Eigentümlich ist ein Karbür des Urans C_3U_2, welches im elektrischen Ofen aus Uranoxyd und Kohle erhalten wird, da es in Berührung mit Wasser neben CH_4 auch feste und flüssige Kohlenwasserstoffe liefert.

Das Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen; in der Oxydulreihe ist es vierwertig UX_4, in der Oxydreihe sechswertig UX_6; ersteres geht leicht in das letztere über. Das Oxydul UO_2 hat ausschließlich basischen Charakter; es wird durch Glühen der andern Oxyde im Wasserstoffstrom erhalten; früher wurde es für des Metall selbst angesehen.

Das **Uranoxyd** UO_3 ist ein gelbes Pulver; es wird durch Erhitzen des Nitrats dargestellt. Das entsprechende Hydroxyd $U(OH)_6$ ist nicht bekannt; von der Verbindung $U(OH)_6 - 2H_2O = UO_2\cdot(OH)_2$ kennt man jedoch Salze mit Säuren. Da hierin UO_2 als ein zweiwertiges Radikal fungiert, nennt man

dieses wohl Uranyl und seine Salze Uranylsalze; z. B. $UO_2(NO_3)_2$ Uranylnitrat mit $6H_2O$ in schönen grüngelben Prismen kristallisierend. UO_3 hat auch etwas den Charakter eines Säureanhydrids. Setzt man nämlich den Lösungen von Uranylsalzen Kali- oder Natronlauge zu, so erhält man gelbe Niederschläge der Uranate $K_2U_2O_7$ und $Na_2U_2O_7$, die in Säuren löslich sind. Das Uranpecherz kann man als das Uranat des Uranoxyduls $U_3O_8 = UO_3 \cdot UO_2$ ansehen. Beide Oxyde gehen durch Erhitzen an der Luft in dies Oxyd U_3O_8 über. Uransalze werden verwendet, um Glas prächtig gelbgrün fluoreszierend zu machen. — Uranylsalze sind daran zu erkennen, daß sie mit kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag geben, der im Überschuß löslich ist, und daran, daß gelbes Blutlaugensalz einen rotbraunen Niederschlag in ihrer Lösung hervorruft.

Übersicht der Gruppe.

299. Die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran bilden eine natürliche Gruppe, welche sich im periodischen System dem Schwefel anschließt. Besonders bei den höheren Oxyden ist manche Analogie mit dem Verhalten dieses Metalloids zu konstatieren. Ihre Säuren haben die Formel H_2RO_4; ferner findet man auch beim Schwefel die Fähigkeit Polysäuren (Pyroschwefelsäure) zu bilden vor, wenngleich sie nicht so stark ausgebildet ist wie bei den vier zuletzt besprochenen Elementen. Eine Anzahl ihrer Salze sind isomorph. Die Stärke der Säuren nimmt wie in andern Reihen mit dem Atomgewicht ab. Ferner ist für alle Elemente dieser Gruppe ein großer Reichtum an Verbindungsformen charakteristisch, wie es auch beim Schwefel zu konstatieren war; man denke an die zahlreichen Säuren, die von diesem Element bekannt sind.

Radium und verwandte Elemente.

Becquerel hat entdeckt, daß das Uranpecherz eine besondere Art von Strahlen aussendet, welche sich geradlinig fortbewegen und auf eine photographische Platte einwirken, aber nicht reflektiert, gebrochen oder polarisiert werden können. Wenn sie durch Gase hindurchgehen, werden diese elektrische Leiter. Eine Zeitlang war es fraglich, ob diese Eigenschaften dem Uran zukommen oder dem Uranpecherz beigemengten Substanzen. Dieses Mineral hat eine sehr komplizierte Zusammensetzung, indem es neben U_3O_8 eine ganze Reihe anderer Metallverbindungen enthält. Es ist hauptsächlich das Verdienst des Ehepaares Curie, gezeigt zu haben, daß die Emission dieser besonderen Strahlen, die Radioaktivität, von der Gegenwart sehr kleiner Mengen von drei Elementen herrührt, die man bisher nicht kannte, welche sie Radium, Polonium und Aktinium nannten.

Der einzige Führer bei der Trennung dieser Elemente von den andern Verbindungen der Uranblende nach der Entfernung des Urans war, die Radioaktivität der durch jede Operation erhaltenen Produkte zu messen. Dies geschah durch Messung der Leitfähigkeit einer Luftschicht, die den Strahlen ausgesetzt wurde. Es gelang so durch zahlreiche chemische Operationen die aktive Substanz mehr und mehr zu konzentrieren. Diese Methode läßt sich vergleichen mit der, welche Bunsen und Kirchhoff befolgten, als sie Rubidium und Caesium

aus der Dürkheimer Mineralquelle isolierten, wo das Spektroskop die erreichte Konzentration dieser Elemente anzeigte (232). Jedoch ist die Messung der Radioaktivität viele tausendmal empfindlicher als die spektroskopische Beobachtung. Ohne diesen Umstand wäre die Entdeckung dieser Elemente auch nicht möglich gewesen, da sie nur in äußerst geringer Menge vorkommen; zur Gewinnung von wenigen Centigramm Radiumchlorid mußten 2000 kg Uranrückstände verarbeitet werden.

Polonium wurde als Begleiter des Wismuts aus dem Uranpecherz gewonnen; seine chemischen Eigenschaften gleichen diesem Elemente sehr. Löst man aktives Wismutoxychlorid in Salzsäure auf und stellt in die Lösung ein blankes Wismutstäbchen, so schlägt sich das aktive Metall darauf nieder. Durch Zufügen von Zinnchlorür zu dieser Lösung schlagen sich braunschwarze Flocken von hoher Aktivität nieder; das so erhaltene Produkt zeigt eine gewisse Analogie mit Tellur.

Radioaktives Blei begleitet das Blei der Uranrückstände. Es bildet, wie dieses Metall, ein unlösliches Sulfat und Chromat. Die ursprüngliche Aktivität erlischt nach ca. 6 Monaten, kann aber durch Kathodenstrahlen wieder hervorgerufen werden.

Aktinium hat viel Ähnlichkeit mit dem Thor, von welchem es noch nicht getrennt werden konnte.

Sehr merkwürdige Eigenschaften haben die Thorverbindungen. Sie sind radioaktiv, entsenden aber auch noch ein Gas, das temporär radioaktiv ist. Diese „Emanation" macht Gase zu Leitern der Elektrizität, wirkt auf eine photographische Platte ein und macht alle Stoffe, die damit in Berührung kommen, radioaktiv. Wenn aus der Lösung eines Thorsalzes durch Zufügen von Ammoniak $Th(OH)_4$ gefällt wird, so ist dies viel weniger aktiv wie das Salz; aber die Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen einen stark radioaktiven Rest, der keine Thorverbindung ist. Dieser aktive Bestandteil, welcher durch ThX angedeutet wird, zeigt keine bestimmten Reaktionen. Er verliert allmählich seine Aktivität; diejenige des $Th(OH)_4$ dagegen wächst fortwährend, bis sie wieder auf die ursprüngliche Höhe gekommen ist. Dann aber kann daraus auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, wieder ThX gewonnen werden. Man muß deshalb annehmen, daß dieses ThX fortwährend aus Thor entsteht (vielleicht durch Spaltung von dessen Atomen), und daß die Radioaktivität des Thors dadurch konstant bleibt, daß ebensoviel ThX emaniert, als gebildet wird.

Radium ist das einzige dieser Elemente, dessen Verbindungen in reinem Zustande erhalten sind; es zeigt ein charakteristisches Spektrum, ähnlich denen der alkalischen Erden, und färbt eine Bunsenflamme karminrot. Sein Atomgewicht ist 225, womit es in die zweite Gruppe des periodischen Systems paßt, In der Tat zeigt es chemisch sehr große Ähnlichkeit mit Baryum; durch die geringere Löslichkeit seines Chlorids konnte es von Baryumchlorid getrennt werden, da es zunächst mit Baryumsalz zusammen aus den Pecherzrückständen erhalten wird. Radiumpräparate strahlen im Dunkeln Licht aus. Im konzentrierten Zustande führen sie Sauerstoff in Ozon über und riechen wie Hypchlorite (56). Glas wird unter dem Einflusse dieser Strahlen braun gefärbt, Kalium- und Natriumchlorid werden blau. Man vergleiche auch die physikalischen Lehrbücher.



Mangan.

300. Mangan ist in der Natur sehr verbreitet; die wichtigsten seiner Mineralien sind der Braunstein oder Pyrolusit MnO_2, der Hausmannit Mn_3O_4 und der Manganspat $MnCO_3$.

Das Metall wird technisch nicht verwandt; es wird am besten nach der Methode von Goldschmidt durch Reduktion von Braunstein mit Aluminiumpulver erhalten, wobei ein schön glänzender Regulus resultiert. Es hat ein spez. Gewicht von 7·2—8·0 und schmilzt bei 1245°. Es oxydiert sich oberflächlich leicht an feuchter Luft, wodurch der Regulus Anlauffarben zeigt, und zersetzt Wasser in fein verteiltem Zustande bei Siedehitze; in Säuren löst es sich zu Oxydulsalzen auf.

Das Mangan bildet eine Reihe von Verbindungen: Die Manganoverbindungen vom Typus MnX_2, die Manganiverbindungen Mn_2X_6, die Mangansäure H_2MnO_4, welche man von einem Anhydrid MnO_3 ableiten kann; die Übermangansäure $HMnO_4$ vom Oxyd Mn_2O_7 herstammend. Vom Manganoxydul MnO leiten sich die meisten bekannten Salze dieses Elementes ab. Das Manganoxydul selbst, durch Erhitzen des Karbonats bei Luftabschluß bereitet, stellt ein amorphes grünes Pulver dar; an der Luft oxydiert es sich leicht zu Mn_3O_4. Manganhydroxyd $Mn(OH)_2$ ist — mittels Alkali aus Salzlösungen frisch gefällt — weiß, färbt sich jedoch an der Luft durch Bildung von $Mn_2(OH)_6$ bald braun.

Die Lösungen der Manganoxydulsalze sind blaßrot (Farbe des Jons $Mn^{\cdot\cdot}$). Das Chlorür $MnCl_2$ kristallisiert mit $4H_2O$. Wasserfrei kann es durch Erhitzen des Doppelsalzes $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$ gewonnen werden, da die hierbei frei werdende Salzsäure die hydrolytische Spaltung von $MnCl_2$ verhindert. Das Sulfat $MnSO_4$ kristallisiert unterhalb 6° mit $7H_2O$, oberhalb dieser Temperatur mit 5 aq. Es bildet Doppelsalze wie $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 6aq$, wie sie ebenso vom Mg und Fe bekannt sind; sie sind mit letzteren isomorph.

Mangansulfür MnS besitzt charakteristische Fleischfarbe, welche keinem andern Sulfid eigen ist. — Wenn man zu der Lösung eines Mangansalzes Salmiak zugibt, fällt Ammoniak kein Hydroxyd mehr aus, weil sich ein komplexes Ion bildet. Dies wird jedoch durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert, wobei sich braunes Manganihydroxyd abscheidet.

Das Mangani-Ion $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ hat nur schwache Baseneigenschaft;



seine Salze sind in wäßriger Lösung nahezu vollständig hydrolytisch gespalten.

Manganoxyd Mn_2O_3 wird aus allen andern Oxyden durch Erhitzen im Sauerstoffstrom erhalten. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert es Manganosulfat und MnO_2, weshalb es wohl auch als $MnO \cdot MnO_2$ aufgefaßt wird. Das entsprechende Hydroxyd ist in kalter Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe löslich; es ist nicht ausgemacht, ob diese Lösung Mn_2Cl_6 oder $MnCl_2$ und $MnCl_4$ enthält; beim Erwärmen gibt sie Chlor ab und geht in Chlorür über.

Manganoxydoxydul Mn_3O_4 oder $MnO \cdot Mn_2O_3$ wird durch starkes Glühen der andern Oxyde an der Luft erhalten, es ist ein braunrotes Pulver; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Braunstein, Mangansuperoxyd MnO_2, das bekannteste Manganmineral, ist technisch von großer Wichtigkeit für die Chlorbereitung. Bei niedriger Temperatur löst es sich ohne Chlorentwicklung in Salzsäure zu einer sehr dunklen Flüssigkeit auf, die wahrscheinlich $MnCl_4$ enthält; bei höherer Temperatur entstehen $MnCl_2$ und Cl_2 (**25**).

Da der Braunstein relativ teuer ist, hat man auf mancherlei Art versucht, das bei der Darstellung von Chlor ablaufende $MnCl_2$ wieder in Braunstein zurück zu verwandeln. Eine der Methoden, die dafür in Gebrauch sind, ist die von WELDON. Hierbei wird der Manganchlorürlösung ein Überschuß von Kalkmilch zugesetzt und dann unter Erwärmen Luft durch die Flüssigkeit hindurchgepreßt. Das abgeschiedene Manganhydroxydul oxydiert sich und geht bei Gegenwart von Kalk in Ca-Manganit $CaMnO_3 = CaO \cdot MnO_2$ über, das als schwarze, schlammige Masse niedersinkt:

$$MnCl_2 + 2\,CaO + O = CaMnO_3 + CaCl_2.$$

Die Chlorcalciumlösung wird abgehoben und das Manganit zur Chlorerzeugung benutzt, da es sich gegen Salzsäure wie ein Gemisch von CaO und MnO_2 verhält.

Der Wert des Braunsteines ist nur von der Chlormenge abhängig, die er mit Salzsäure zu entwickeln vermag. Um diese zu bestimmen, wird das feingepulverte Mineral mit Salzsäure erwärmt und das freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung geleitet, wobei es die äquivalente Menge Jod frei macht. Dieses wird mit Thiosulfat titriert (**93**).

Mangansäure und Übermangansäure.

301. Beim Schmelzen der Manganverbindungen mit Kali an der Luft oder besser unter Zufügung eines Oxydationsmittels (Salpeter oder chlorsaures Kali) entsteht eine grüne Masse, die von kaltem

Wasser mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird. Beim Verdunsten dieser Lösung im Vakuum kristallisieren dunkelgrüne metallglänzende rhombische Prismen von Kaliummanganat K_2MnO_4, welche mit K_2CrO_4 isomorph sind. In Kali oder Natronlauge sind sie unverändert löslich, werden jedoch durch Wasser unter Abscheidung von MnO_2 und Bildung von Kaliumpermanganat $KMnO_4$ zersetzt, wobei die Lösung intensiv violette Färbung annimmt:

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 \cdot H_2O + 4KOH.$$

Wegen dieses Farbenumschlages hat die Manganatlösung den Namen Chamaeleon minerale erhalten.

Sowohl in der Lösung eines Manganats wie in der eines Permanganats hat man ein Anion MnO_4; aber in der ersteren ist es zweiwertig, in letzterer einwertig. Dadurch sind die Eigenschaften dieser Ionen verschieden; das einwertige Ion MnO_4' ist intensiv rot und schließt sich nach seinem Verhalten dem Ion der Überchlorsäure an, während das zweiwertige MnO_4'' intensiv grün ist und Analogie mit dem Ion SO_4'' der Schwefelsäure zeigt. Das zweiwertige MnO_4'' ist nur in alkalischen Flüssigkeiten beständig; durch Wasser und noch leichter durch Säuren wird es in das einwertige umgewandelt:

$$3K_2MnO_4 + 4HNO_3 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KNO_3 + 2H_2O.$$

oder in an der Reaktion sich beteiligenden Ionen geschrieben:

$$3MnO_4'' + 4H^{\cdot} = 2MnO_4' + MnO_2 + 2H_2O.$$

Die Reaktion läuft, wie man sieht, darauf hinaus, daß die vier Wasserstoffionen Wasser bilden, indem sie einem zweiwertigen Anion MnO''_4 zwei Sauerstoffatome entziehen; dieses Anion wird dadurch zu MnO_2 reduziert. Von den vier negativen elektrischen Ladungen, welche nötig sind, um die vier positiven der H-Ionen zu neutralisieren, entstammen zwei diesem zu MnO_2 reduzierten Anion MnO_4, die beiden andern werden zwei weiteren zweiwertigen Anionen MnO''_4 entnommen, welche dadurch einwertig werden.

Die Umwandlung von K-manganat in K-permanganat wird technisch u. a. dadurch bewirkt, daß Ozon in die konzentrierte Lösung des erstgenannten Salzes geleitet wird:

$$2K_2MnO_4 + O_3 = 2KMnO_4 + K_2O + O_2.$$

Das K-permanganat kristallisiert aus und die Mutterlauge kann ohne weiteres benutzt werden, um eine neue Quantität Pyrolusit in Manganat überzuführen.

Kaliumpermanganat $KMnO_4$ kristallisiert in schönen glänzenden grünschwarzen rhombischen Prismen, die sich in Wasser leicht zu einer intensiv violett gefärbten Flüssigkeit auflösen. Es ist iso-

morph mit $KClO_4$. Die verdünnten Lösungen der übermangansauren Salze zeigen bei verschiedener Base sämtlich das gleiche Absorptionsspektrum, nämlich fünf dunkle Streifen im Gelb und Grün. Daraus geht hervor, daß wirklich das Ion MnO_4' der färbende Bestandteil ist.

Die Lösung des Kaliumpermanganats wirkt sehr kräftig oxydierend; in saurer Lösung geben $2KMnO_4$ fünf Sauerstoffatome ab:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O.$$

Um sich den quantitativen Verlauf der Reaktion zu vergegenwärtigen, kann man sich diesen Vorgang so vorstellen, als ob das Anhydrid der Übermangansäure Mn_2O_7 ($= 2HMnO_4 - H_2O$) dabei in zwei Moleküle basisches Oxyd $2MnO$ und 5 Sauerstoffatome überginge: $Mn_2O_7 = 2MnO + 5O$.

In neutraler oder alkalischer Lösung dagegen geben $2KMnO_4$ nur drei Sauerstoffatome ab, während sich zugleich Braunstein abscheidet (Übergang von Mn_2O_7 in $2MnO_2 + 3O$):

$$2KMnO_4 + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + 3O.$$

Da bei Oxydationen mit $KMnO_4$ in sauren Lösungen dessen intensive Farbe durch die sehr schwache des $MnSO_4$ ersetzt wird, kann man mit Permanganat in saurer Lösung Titrationen ohne Indikator ausführen. Ferrosulfat wird zu Ferrisulfat oxydiert; Oxalsäure liefert Kohlendioxyd und Wasser; salpetrige Säure geht in sehr verdünnter Lösung in Salpetersäure über (**126**); aus Wasserstoffsuperoxyd entstehen H_2O und gasförmiger Sauerstoff. Alle diese Prozesse verlaufen rasch und bereits bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ; sie sind daher zur Titration geeignet.

Eine Lösung von 3·16 g Permanganat ($= {}^2/_{100}$ Mol) pro 1 Liter heißt $^1/_{10}$ normal, weil sie nach obenstehender Gleichung 0·8 g ($= {}^1/_{10}$ Äquivalent) wirksamen Sauerstoff enthält (**93**).

Das Mangan nimmt im periodischen System eine isolierte Stellung ein; man kennt keine Elemente, welche sich daran anschließen, wie an das Chrom die Elemente Mo, W und U. Auch zeigt es nur in seiner höchsten Oxydationsstufe, der Übermangansäure, Analogie mit der entsprechenden Chlorverbindung $HClO_4$. Die Salze dieser beiden Säuren sind isomorph und beide sind sehr kräftige Oxydationsmittel.

Eisen.

302. Eisen ist das nützlichste und verbreitetste aller Metalle und bildet mit der Kohle die Basis unsrer Industrie. Es findet sich nur selten gediegen z. B. in Meteorsteinen; in Form seiner Oxyde,

Sulfide und Silikate jedoch sehr häufig und in sehr großen Mengen. Für die Gewinnung sind die wichtigsten Erze: Magneteisenerz Fe_3O_4, Roteisenerz Fe_2O_3 und Eisenspat $FeCO_3$. Die Pyrite FeS_2 werden erst auf Eisen verarbeitet, nachdem sie in Schwefelsäurefabriken abgeröstet sind.

Der chemische Prozeß der Eisengewinnung ist einfach; er beruht auf dem Vermögen des Kohlenstoffes bei höherer Temperatur die Oxyde des Eisens zu Metall zu reduzieren. Der Prozeß wird in hohen Schachtöfen (Hochöfen) ausgeführt (Fig. 73).

Die Eisenerze werden zuerst geröstet, um flüchtige Stoffe (H_2O, CO_2, S, As etc.) zu entfernen und um sie lockerer zu machen, darauf zerschlagen und je nach ihrem Eisengehalt miteinander oder mit den nötigen schlackenbildenden Stoffen vermengt. Ist das Ganggestein reich an Kieselsäure oder Tonerde, so wählt man als „Zuschlag" Kalkstein und Dolomit, während umgekehrt bei kalk- und magnesiareichen Erzen Quarz oder Tonschiefer zugesetzt werden, um die notwendige Schlacken-(Silikat-)bildung zu bewirken. Das Gemenge wird in abgemessenen Quantitäten schichtenweise abwechselnd mit Koks (seltener verwendet man Holzkohle oder Anthracit) durch die obere Öffnung des bereits in Tätigkeit versetzten Ofens aufgeschüttet. Die neueren Hochöfen sind aus feuerfesten Steinen und viel leichter als die älteren erbaut; sie bestehen in der Hauptsache aus zwei kegelförmigen Schächten, die mit der Basis zusammenstoßen, wie die Fig. 73 zeigt. Um den Brennwert der oben entweichenden kohlenoxydhaltigen Gase auszunutzen, hängt man über die oberste Öffnung eine Art Haube, einen Apparat, um die Gase wegzuleiten, welcher beim Einbringen der Füllung gehoben wird, um dieselbe durchzulassen. Die für den Prozeß nötige Luft wird mittels eines Gebläses von unten in den Hochofen hineingepreßt. Durch Verbrennung der Kohle entsteht Kohlenoxyd und vornehmlich dieses reduziert das Erz zu Metall:

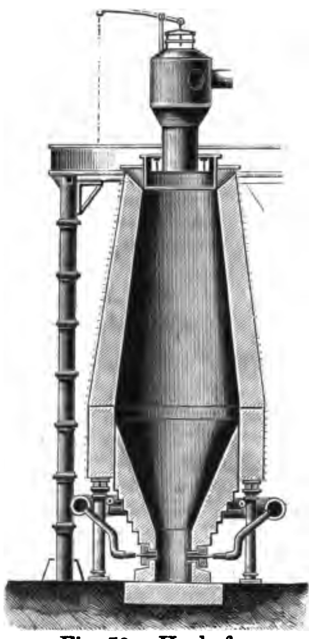


Fig. 73. Hochofen.

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Das reduzierte Eisen nimmt durch die Berührung mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur etwas davon auf; dadurch wird sein Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt. Nach bestimmten Zeiten wird die geschmolzene Eisenmasse unten abgelassen; sie ist durch darauf schwimmende Schlacke gegen Oxydation an der Luft geschützt.

303. Eben wurde angegeben, daß die abziehenden Hochofengase Kohlenoxyd und zwar in beträchtlicher Menge enthalten; eine bedeutende Wärmemenge, welche durch Verbrennung des CO zu gewinnen wäre, geht somit verloren. In der Meinung, daß diese unvollständige Reaktion durch eine ungenügende Berührung von Kohlenoxyd und Eisenoxyd verursacht werde, hat man die Abmessungen der Hochöfen vergrößert; in England hat man sogar solche bis zu 30 m Höhe gebaut. Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd in den entweichenden Gasen wird dadurch jedoch nicht verändert: dies beweist — durch eine Erfahrung die viele Hunderttausende gekostet hat — daß die Reduktion von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd eine begrenzte ist. Die Kenntnis der Gesetze vom chemischem Gleichgewicht würde viel schneller und vor allem viel billiger zu diesem Schlusse geführt haben. Diese Gesetze lehren nämlich:

1. Daß bei der Reduktion von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd ein Gleichgewicht mit der Oxydation von Eisen durch Kohlendioxyd eintritt:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightleftarrows 2Fe + 3CO_2.$$

2. Daß das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ unabhängig vom Druck sein muß, weil die Reaktion ohne Volumänderung vor sich geht (51).

3. Daß dies Verhältnis sich mit der Temperatur nur wenig ändert, weil bei der Reaktion nur wenig Wärme entwickelt wird.

Eine Laboratoriumuntersuchung, bei einigen Drucken und Temperaturen angestellt, würde genügt haben, um das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ zu bestimmen. Das Resultat, verglichen mit dem Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ bei den Hochofengasen, hätte dann gezeigt, daß durch eine Vergrößerung der Abmessungen der Hochöfen nur wenig zu gewinnen war.

Man sucht deshalb jetzt die Hochofengase in anderer Weise nutzbar zu machen, indem man sie unter den Kesseln von Dampfmaschinen oder in „Winderhitzern" (zum Vorwärmen der Gebläseluft) verbrennt. In den letzten Jahren hat man gefunden, daß es am vorteilhaftesten ist, die Hochofengase direkt zum Betrieb von Gasmotoren zu verwenden.

304. Die Eigenschaften des Eisens sind in hohem Grade von geringen Beimengungen, die es enthält, abhängig, in erster Linie von seinem Kohlenstoffgehalt. Nach letzterem richtet sich die gewöhnliche Einteilung der verschiedenen Eisensorten. Man unterscheidet:

1. Gußeisen mit 2·3—5·1 % Kohlenstoff; es schmilzt leicht, erweicht aber nicht vorher, ist daher nicht schmiedbar; es ist spröde. Dies ist das Eisen, wie es aus dem Hochofen fließt; es ist daher noch mit kleinen Mengen Si, P, S etc. verunreinigt.

Bei einem Gehalt von Mangan wird es grobkristallinisch und heißt dann Spiegeleisen; dieses wird hauptsächlich auf Stahl verarbeitet.

2. Schmiedbares Eisen mit weniger als 2·3 % Kohlenstoff ist schwerer schmelzbar, aber dehn- und schmiedbar, um so besser, je weniger Beimengungen es enthält. Beträgt der Kohlenstoffgehalt 2·3—0·5 %, so kann man das Eisen durch plötzliches Abkühlen härten; auf diese Weise erhält man den Stahl. Mit weniger als 0·5 % C ist es nicht mehr zu härten; dies ist das Schmiedeeisen. Es liegt auf der Hand, daß zwischen diesen Hauptklassen zahlreiche Zwischenstufen liegen, welche man je nach dem Zweck, welchem das Eisen dienen soll, darstellt.

Der Kohlenstoff ist im Eisen zum Teil chemisch gebunden, zum Teil als feste Lösung anwesend. Das Karbür Fe_3C (das technische weiße Gußeisen) heißt Cementit; Martensit (gehärteter Stahl) ist die feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen; unter Ferrit versteht man reines Eisen. Perlit endlich ist ein eutektisches Gemisch von Ferrit und Cementit.

Kleine Beimengungen anderer Elemente üben einen nicht weniger großen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens aus. Eine Beimengung von Silicium hat ungefähr denselben Einfluß wie eine solche von Kohlenstoff, wirkt aber weniger intensiv. Schwefel macht schon in kleiner Menge das Eisen in der Hitze spröde, daher zum Schmieden unbrauchbar. Deshalb sind auch schwefelhaltige Erze als solche für die Eisenfabrikation ungeeignet. Phosphor macht das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur spröde. Allgemein muß ferner noch bemerkt werden, daß der Einfluß der Beimengungen durch deren gleichzeitige Anwesenheit nebeneinander stark modifiziert wird.

305. Aus dem rohen Gußeisen, wie es aus dem Hochofen kommt, werden die andern Eisensorten dargestellt. Es muß zu diesem Zwecke von Si, S, P u. a. sowie auch von einem großen Teile seines Kohlenstoffgehaltes befreit werden. Der wichtigste technische Prozeß, durch den dies erreicht wird, ist der von Bessemer. Man läßt das Gußeisen geschmolzen in birnenförmige Apparate (Converter, Fig. 74) fließen, in deren Boden sich Öffnungen ($x x_1$) befinden, durch welche Luft eingeblasen wird. Dabei wird ohne Anwendung von Brennmaterial durch die Oxydation des Si, Mn und ein wenig Fe die Temperatur hoch genug getrieben, um auch die Verbrennung des Kohlenstoffes zu ermöglichen. Der Bessemerprozeß verläuft am sichersten, wenn man die Entfernung des Kohlenstoffes nicht nur bis zur Stahlbildung, sondern zuerst vollständig bis zur Bildung von geschmolzenem Schmiedeeisen (vgl. oben) fortgesetzt

und dann so viel kohlenstoffreiches Eisen zugibt, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht ist. Nach Beendigung des Prozesses wird die Birne durch Umkippen entleert.

Ein Mangel des Bessemerprozesses in seiner ursprünglichen Form war, daß der Phosphor dabei nicht entfernt wurde. Denn die geringe Menge Phosphor, welche zugegen ist, könnte zwar verbrennen, sie wird aber durch die große Masse geschmolzenen Eisens wieder reduziert und Eisenphosphür zurückgebildet. Durch eine von Thomas und Gilchrist erfundene Verbesserung ist dieser Übelstand beseitigt worden. Die innere Auskleidung des Converters (*abcdf* in Fig. 74) bestand nämlich anfangs nur aus gewöhnlichen feuerfesten Steinen, die reich an Kieselsäure sind; diese saure Fütterung des Converters wurde nun durch eine basische, bestehend aus Lehm und Kieselsäure gemischt mit Kalk und Magnesia, ersetzt und dazu noch Kalk in die Birne gebracht. Das entstehende P_2O_5 wird jetzt an CaO und MgO gebunden und die Phosphate werden durch das geschmolzene Eisen nicht mehr reduziert. Als Nebenprodukt gewinnt man also eine phosphathaltige Schlacke; dieselbe kommt gemahlen unter dem Namen Thomasphosphatmehl in kolossalen Mengen als Düngemittel in den Handel.

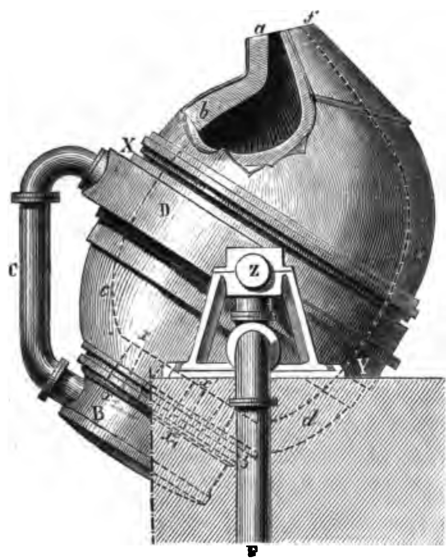


Fig. 74. Bessemerbirne (Converter).

Die nützlichen Eigenschaften des Eisens hat man für bestimmte Zwecke noch zu erhöhen gesucht, indem man demselben kleine Mengen anderer Metalle beimischte. Von den vielen Versuchen, die man in dieser Hinsicht ausgeführt hat, sei nur noch einiges wenige mitgeteilt. Die größte Härte des Stahles wird bei einem Kohlenstoffgehalt von 1—2 % erreicht. Setzt man jedoch Mangan (bis 8 %) oder Chrom (bis 1 %) zu, so wird die Härte noch beträchtlich erhöht. Durch den Zusatz von Nickel oder Aluminium wird das Schmiedeeisen leichter schmiedbar und elastischer; Nickel wird bis zu 3 % zugesetzt. Über den Zusatz von Wolfram vgl. **297**.

Auch durch die Art und Weise der Bearbeitung kann man

einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens ausüben. Stahl z. B. wird sehr hart und spröde, wenn er in heißem Zustande plötzlich abgekühlt wird. Wenn man ihn jedoch darauf bestimmte Zeit einer mehr oder weniger hohen Temperatur aussetzt, so wird er mehr oder weniger entlastet, d. h. er nimmt innerhalb gewisser Grenzen jeden gewünschten Grad von Härte und Elastizität an.

Chemisch reines Eisen erhält man durch Reduktion des Oxyds oder Chlorürs in einem Wasserstoffstrom; erfolgt die Reduktion bei niedriger Temperatur, so ist das Eisenpulver pyrophorisch (**203**). Es ist ein silberweißes, glänzendes Metall, spezifisches Gewicht 7·84. In reinem Zustande schmilzt es erst bei 1600°. Es hat stärkere magnetische Eigenschaften als irgend ein anderes Metall; das reine Eisen, auch das Schmiedeeisen, kann nur vorübergehend, Stahl dagegen dauernd magnetisch gemacht werden. In trockner Luft oder in luftfreiem (CO_2-freiem) Wasser ist es unveränderlich. An feuchter Luft rostet es schnell (**280**); es entsteht Eisenoxydhydrat, aber nicht als dünne zusammenhängende Schicht; dadurch frißt sich der Rost stets weiter.

Das Rosten des Eisens wird sehr verzögert, wenn man es unter Wasser bringt, in dem ein wenig Alkali oder alkalisch reagierende Salze aufgelöst sind. In Sodalösung z. B. bleibt Eisen fortdauernd blank. — Daß Eisen in Berührung mit Wasser rostet, kann durch die Annahme erklärt werden, daß der im Wasser aufgelöste Sauerstoff mit den Wasserstoffionen Hydroxylionen zu bilden trachtet. Um deren negative Ladung zu kompensieren, sendet das Eisen seine positiven Ionen in die Lösung; bald ist infolge davon das Löslichkeitsprodukt des Eisenoxyds erreicht und dieses scheidet sich ab; mit anderen Worten: es ist Rost entstanden.

Bringt man jedoch vorher Hydroxylionen in die Flüssigkeit, durch den Zusatz einer Base oder eines alkalisch reagierenden Salzes, so ist durch deren Anwesenheit die Ionisation des Wassers selbst erheblich zurückgedrängt; der Sauerstoff findet nun fast gar keine H-Ionen vor, mit denen er OH-Ionen bilden kann, so daß das Eisen auch keine weiteren Ionen mehr in die Flüssigkeit entsendet (**276**, **277**); die Rostbildung ist dadurch verhindert.

In Salzsäure und Schwefelsäure ist Eisen unter Wasserstoffentwicklung leicht löslich; bei Rotglut zersetzt es Wasser, umgekehrt wird aber auch Oxyd durch Wasserstoff reduziert, so daß ein Gleichgewichtszustand eintritt:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Von nicht zu konzentrierter Salpetersäure wird das Eisen unter Entwicklung von NO gelöst; taucht man Eisen jedoch in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·4 ein und spült es dann mit Wasser ab, so wird es von Salpetersäure nicht mehr angegriffen. Die Ursache dieser sog. „Passivität“ des Eisens ist wahrscheinlich dieselbe, wie für die inaktive Modifikation des Chroms (**293**).

Das Eisen bildet zwei Reihen von Salzen, welche sich vom Eisenoxydul FeO und vom Eisenoxyd Fe_2O_3 ableiten.

Oxydulverbindungen.

306. In der Oxydulform hat das Eisen nur basische Eigenschaften.

Eisenoxydul FeO erhält man durch Reduktion des Oxyds mit Kohlenoxyd; es ist ein schwarzes Pulver, welches sich beim Erwärmen leicht oxydiert. Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$ fällt aus Ferrosalzlösungen auf Zusatz von Alkali grünlichweiß gelatinös nieder; es oxydiert sich an der Luft sehr schnell zu Ferrihydroxyd.

Ferrochlorid $FeCl_2$ entsteht beim Lösen von Eisen in Salzsäure; es kristallisiert hieraus mit $4H_2O$ in grünen monoklinen Prismen. Das wasserfreie Salz erhält man als weiße sublimierbare Masse, wenn Eisen in trocknem Salzsäuregas erhitzt wird. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür gut kristallisierende Doppelsalze, z. B. $FeCl_2 \cdot 2KCl + 2H_2O$.

Ferrosulfat $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Eisenvitriol ist das bekannteste Ferrosalz. Technisch wird es gewonnen durch partielles Rösten von FeS_2, wodurch FeS entsteht; letzteres läßt man an der Luft liegen; hierbei oxydiert es sich zu $FeSO_4$, welches ausgelaugt wird. Es kristallisiert in großen, hellgrünen, monoklinen Prismen, die an der Luft ein wenig verwittern und sich zugleich mit einer braunen Schicht von basischem Ferrisulfat bedecken. Dies erfolgt viel langsamer bei den Doppelsalzen wie $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6aq$, Mohrsches Salz genannt; man bedient sich deshalb dieses Salzes häufig, um Permanganatlösung einzustellen (**301**). Eisenvitriol findet zahlreiche technische Verwendungen, so zur Tintenfabrikation, in der Färberei, zu Desinfektionszwecken (es bindet sowohl Ammoniak wie Schwefelwasserstoff und wird deshalb benutzt, um üble Gerüche zu beseitigen), in der Landwirtschaft (um Moos zwischen dem Gras auszurotten) u. s. w.

Ferrokarbonat ist in kohlensäurehaltigem Wasser ein wenig löslich und wird daher oft in natürlichem Wasser angetroffen (**17**). Das aus einer Ferrolösung durch Na_2CO_3 gefällte basische Karbonat oxydiert sich an der Luft rasch zu Ferrihydroxyd. Letzteres scheidet sich auch aus den Stahlwässern nach einiger Zeit ab, wenn diese an der Luft stehen bleiben. $FeCO_3$ ist nur als Mineral (**302**) bekannt.

Oxydverbindungen.

307. Das Ferri-Ion hat nur sehr schwach basische Eigenschaften. Salze von schwachen Säuren, wie z. B. Kohlensäure, existieren nicht.

In wäßriger Lösung sind seine meisten Salze auch die mit starken Säuren teilweise hydrolytisch gespalten. Durch Reduktionsmittel werden sie leicht in Ferrosalze übergeführt.

Ferrioxyd Fe_2O_3 entsteht beim Glühen verschiedener Eisenverbindungen an der Luft und wird im großen durch Erhitzen von Eisenvitriol dargestellt. Es ist ein dunkelrotes Pulver, das als Farbstoff und zum Polieren von Glas u. s. w. Verwendung findet.

Ferrihydroxyd fällt als rotbraunes Hydrogel $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ nieder, wenn man die Lösung eines Ferrisalzes mit Alkali versetzt. Das frisch gefällte Hydrogel löst sich in einer Lösung von Ferrichlorid oder Acetat. Wird diese Lösung dialysiert, so erhält man zuletzt eine reine kolloidale Lösung des Hydroxyds; hieraus wird durch geringe Mengen von Alkali oder Säuren das Hydrogel wieder abgeschieden.

Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 kommt als Magneteisenstein in der Natur vor; es entsteht beim Erhitzen von Eisen in Wasserdampf (**305**).

Eisenchlorid wird gewonnen, indem man in eine Lösung von Ferrochlorid Chlor einleitet. Es kristallisiert bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Mengen Kristallwasser. Beim Erhitzen des Salzes entweicht mit dem Kristallwasser auch Salzsäure. Wasserfrei kann es jedoch durch Erhitzen von Eisen im trocknen Chlorstrom erhalten werden. Zwischen 320—440° kommt die Dampfdichte der für Fe_2Cl_6 berechneten sehr nahe; zwischen 750—1050° fällt sie auf die Hälfte, was einem Zerfall des Moleküls zugeschrieben werden muß.

Ferrisulfat durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure erhältlich, bildet Alaune, z. B. Kaliumeisenalaun $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$.

Wenn in wäßriger Lösung ein Ferro- in ein Ferrisalz übergeht, wird das zweiwertige Ferro- in dreiwertiges Ferri-Ion verwandelt. Die Wirkung des Sauerstoffes, welcher für die Überführung des Oxydulsalzes in das Oxydsalz nötig ist, kommt also darauf hinaus, daß die Wasserstoffionen der zugesetzten Säure zu Wasser oxydiert werden, also verschwinden, wogegen die Eisenionen eine Ladung mehr erhalten:

$$2(\underset{\text{Eisenchlorür}}{\dot{\dot{Fe}} + 2Cl'}) + 2(\underset{\text{Salzsäure}}{\dot{H} + Cl}) + O = 2(\underset{\text{Eisenchlorid}}{\dot{\dot{\dot{Fe}}} + 3Cl'}) + H_2O.$$

Umgekehrt kommt die Reduktion von Ferri- zu Ferrosalzen darauf hinaus, daß jedes Ferri-Ion ein Drittel seiner Ladung an ein anderes Atom abgibt und dies dadurch zum Ion macht oder es in den elektrisch neutralen Zustand überführt (**200**).



Vom Eisen sind auch Verbindungen bekannt, welche sich von dem noch nicht isolierten Oxyd FeO_3 ableiten. Man erhält dieselben, wenn man Eisenfeile mit Salpeter erhitzt oder Chlor in eine alkalische Suspension des Eisenoxyd-Hydrogels leitet. Aus einer solchen Lösung kristallisiert Kaliumferrat K_2FeO_4 in dunkelroten Prismen, die isomorph mit Kaliumchromat und -sulfat sind. Diese Kristalle sind in Wasser leicht löslich; die dunkelrote Lösung zersetzt sich jedoch bald unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und Entwicklung von Sauerstoff. Die freie Eisensäure ist nicht bekannt.

308. Das Eisen bildet mit dem Cyan besonders beständige komplexe Anionen; diese sind das Ferrocyan-$FeCy_6''''$ und Ferricyanion $FeCy_6'''$, deren am meisten bekannte Salze das gelbe $K_4FeCy_6 \cdot 3H_2O$ und das rote K_3FeCy_6 Blutlaugensalz sind. Die Ionisation dieser komplexen Ionen selber ist so gering, daß sie keine einzige der gewöhnlichen Eisenreaktionen geben.

Für die technische Darstellung von gelbem Blutlaugensalz sind zwei Prozesse in Gebrauch. Der eine benutzt tierischen Abfall (wie Blut u. s. w.); dieser wird verkohlt, wobei eine schwarze, stark stickstoffhaltige Masse entsteht, welche mit Pottasche und Eisenfeile erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird heißes Wasser zugegeben und filtriert; aus dem Filtrat kristallisiert das gelbe Blutlaugensalz. Dieses bildet sich erst bei der Behandlung der erhitzten Masse mit Wasser, denn es zersetzt sich bei hoher Temperatur, kann also in derselben noch nicht vorhanden sein. Dieselbe enthält Cyankalium, Eisen und Schwefeleisen; dieses letztere ist durch den Schwefel entstanden, welches in tierischen Stoffen anwesend ist. Die drei genannten Stoffe wirken nun in folgender Weise aufeinander ein:

$$6KCy + FeS = K_4FeCy_6 + K_2S;$$

$$2KCy + Fe + H_2O = FeCy_2 + 2KOH + H_2; \quad FeCy_2 + 4KCy = K_4(FeCy_6).$$

Der zweite Prozeß benutzt als Grundstoff das rohe Leuchtgas, welches ein wenig Blausäure enthält. Nachdem es von Teer befreit ist, läßt man es durch einen Waschapparat (scrubber) passieren, welcher eine Pottaschelösung enthält, in welcher Ferrokarbonat (basisches) suspendiert ist. Hierbei spielen sich unter anderm folgende Reaktionen ab:

$$FeCO_3 + 2HCy \rightleftarrows FeCy_2 + H_2O + CO_2$$

$$K_2CO_3 + 2HCy \rightleftarrows 2KCy + H_2O + CO_2.$$

Ungeachtet, daß diese Reaktionen umkehrbar sind, läßt sich in dieser Weise die Blausäure doch quantitativ festlegen, weil $FeCy_2$ und KCy miteinander gelbes Blutlaugensalz bilden, welches durch Kohlendioxyd sehr wenig angegriffen wird.

Gelbes Blutlaugensalz $K_4FeCy \cdot 3H_2O$ kristallisiert in großen schwefelgelben Kristallen; seine drei Moleküle Kristallwasser können

durch gelindes Erwärmen ausgetrieben werden; es stellt dann ein weißes Pulver dar. Es ist nicht giftig. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt daraus beim Erwärmen Blausäure, konzentrierte Kohlenoxyd.

Die freie Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6 fällt als weißer kristallinischer Niederschlag aus, wenn man zu einer starken Lösung von gelbem Blutlaugensalz konzentrierte Salzsäure zugibt. Durch Bildung von Berliner Blau (also durch teilweise Zersetzung wird der Niederschlag an der Luft bald blau. Verschiedene Salze dieser Säure sind charakteristisch gefärbt und unlöslich. Deshalb findet das gelbe Blutlaugensalz in der Analyse Verwendung, und zwar kann merkwürdigerweise diese selbst eisenhaltige Verbindung als Reagens auf Ferro- und Ferriverbindungen dienen. Das Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ist weiß, geht aber in Berührung mit Luft äußerst leicht in das blaue Ferrisalz (Berliner Blau) über. Das Kupfersalz ist braunrot, das Zinksalz weiß u. s. w.

Nitroprussidnatrium $Na_2FeCy_5(NO) + 2H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyannatrium; es kristallisiert in rubinroten Prismen und ist ein empfindliches Reagens auf Alkalisulfide, deren Lösungen es violett färbt.

Rotes Blutlaugensalz K_3FeCy_6 entsteht aus gelbem durch Behandlung von dessen Lösung mit Chlor oder Brom:

$$K_4FeCy_6 + Cl = KCl + K_3FeCy_6.$$

Es kristallisiert in dunkelroten Kristallen, die in Wasser leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung ist unbeständig. Es wird manchmal als Oxydationsmittel in alkalischer Lösung gebraucht, wobei es in gelbes Blutlaugensalz übergeht:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH = 2K_4FeCy_6 + H_2O + O.$$

Sehr merkwürdig sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenoxyd $Fe(CO)_4$, $Fe(CO)_5$. Dieselben entstehen, wenn Kohlenoxyd bei 80° über feinverteiltes Eisen geleitet wird, oder schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Gas unter Druck mit Eisen in Berührung ist. Eiserne Gefäße, in denen komprimiertes Leuchtgas aufbewahrt wird, werden auf die Dauer von dem Kohlenoxyd des Gases angegriffen; denn läßt man Leuchtgas, welches einige Zeit in einem solchen Gefäß aufbewahrt ist, durch ein erhitztes Glasrohr ausströmen, so bildet sich an dessen Innenwand ein Eisenspiegel.

Kobalt und Nickel.

Kobalt.

309. Die beiden bekanntesten Mineralien dieses Metalles sind der Speiskobalt $CoAs_2$ und der Glanzkobalt CoAsS. Das Metall wird daraus gewonnen, indem man sie zuerst röstet, um sie von

Schwefel und Arsen möglichst zu befreien; das entstandene Kobaltoxydoxydul Co_3O_4 wird durch Kohlenstoff (oder Wasserstoff) reduziert. Kobalt ist fast silberweiß mit einem Stich ins Rötliche und starkem Glanz; spez. Gewicht 8·9; er ist magnetisch, aber viel schwächer als das Eisen. Von der Luft wird er nicht angegriffen. Salzsäure und Schwefelsäure lösen ihn nur langsam auf; mit Salpetersäure bildet er sehr leicht ein Nitrat.

Außer dem eben erwähnten Co_3O_4 sind noch zwei Oxyde bekannt, nämlich das Oxydul CoO und das Oxyd Co_2O_3; beide können Salze geben, die sich jedoch hauptsächlich von dem zweiwertigen Ion $Co^{\cdot\cdot}$ ableiten.

Oxydulverbindungen des Kobalts.

Die Lösung der Salze ist rot; also ist dies die Farbe des Kobalt-Ions. Die nicht ionisierten Kobaltsalze sind blau; z. B. das wasserfreie $CoCl_2$, das Silikat u. a. An dieser verschiedenen Färbung kann man leicht erkennen, ob Kobaltsalze in Lösung ionisiert sind oder nicht. In konzentrierter Lösung z. B. wird durch alle Umstände, welche die Ionisation verringern, die rote Farbe in die blaue umgewandelt, so wenn zu einer konzentrierten Lösung von $CoCl_2$ konzentrierte Salzsäure zugefügt wird, oder wenn die Lösung erwärmt wird; daß durch letzteres die Ionisation verringert werden kann, wurde bereits beim Kupferchlorid (**244**) bemerkt.

Kobaltchlorür $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, rote monokline Kristalle, welche durch Wasserverlust beim Erhitzen blau werden. — Kobaltsulfat $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, dunkelrote monokline Prismen, isomorph mit $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ gibt Doppelsalze mit Alkalisulfaten $K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$. — Kobaltnitrat $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, rote hygroskopische Prismen. — Kobaltsilikat ist intensiv blau; deshalb wird Kobalt zum Blaufärben von Glas benutzt. — Feingepulvertes Kobaltsilikat dient als Malerfarbe („Smalte"). Unter Thénards Blau versteht man eine blaue Farbe, die durch Glühen von Kobaltsalzen mit Al_2O_3 gewonnen wird.

Oxydverbindungen.

310. Kobaltoxyd Co_2O_3 wird durch Glühen von Kobaltnitrat erhalten; es bildet ein schwarzes Pulver, welches bei Rotglut in Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 übergeht und bei Weißglühhitze CoO gibt. Es hat den Charakter eines Superoxyds; denn durch Schwefelsäure wird es unter Sauerstoffentwicklung in Kobaltosalz verwandelt und entwickelt mit Salzsäure Chlor. In kalter verdünnter Salzsäure löst es sich jedoch fast ohne Chlorentwicklung auf.

Auch das Kobalt bildet — wie das Eisen — komplexe Ionen, von denen die mit Cyan sehr beständig sind. Man kennt Salze, welche nach ihrer Zusammensetzung dem gelben und roten Blutlaugensalz entsprechen; das Salz K_3CoCy_6 kristallisiert in farblosen rhombischen Prismen. Ein eigentümliches komplexes Ion kommt in dem Kobaltkaliumnitrit $6\,KNO_2 \cdot Co_2(NO_2)_6 \cdot nH_2O$ oder $K_3 \cdot Co(NO_2)_6 \cdot nH_2O$ vor. Es entsteht, wenn zu der Lösung eines Kobaltsalzes Kaliumnitrit und Essigsäure zugesetzt wird. Es ist ein gelber kristallinischer Niederschlag, der bei Gegenwart überschüssiger Kalium-Ionen in der Flüssigkeit sehr wenig löslich ist.

Auch mit Ammoniak bildet Kobalt viele komplexe Ionen (**317**).

Nickel.

311. Nickel kommt im Kupfernickel NiAs und im Nickelglanz NiAsS vor. Überaus wichtig ist das Nickelsilikat Garnierit, $2(Ni,Mg)Si_4O_{13} \cdot 2\,aq$, welches von Garnier in Neukaledonien entdeckt worden ist, wo es in großen Mengen vorkommt. Aus diesem Erz wird das Nickel mittels einer Art Hochofenprozeß gewonnen. Seit der Entdeckung des Garnierits hat sich die Nickelindustrie außerordentlich entwickelt.

Nickel ist fast silberweiß (mit einem Stich ins Gelbliche), sehr glänzend und sehr zäh. Spez. Gewicht 8·8—9·1; schwach magnetisch. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es schwer, in Salpetersäure leicht löslich. An der Luft verändert es sich nicht.

Verwendet wird es zum Vernickeln von Metallgegenständen, namentlich auch in der Galvanoplastik und zur Darstellung verschiedener Legierungen. Neusilber besteht aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink; die deutschen Nickelmünzen enthalten 75% Kupfer und 25% Nickel. Die Verwendung von Nickel als Zusatz zum Eisen ist bereits erwähnt worden (**305**).

Die Oxyde des Nickels NiO Oxydul und Ni_2O_3 Oxyd sind denen des Kobalts sehr analog. Nur ersteres bildet Salze.

Nickelchlorür $NiCl_2 + 6\,H_2O$, grüne monokline Prismen. Beim Erhitzen wird es durch Wasserverlust gelb.

Nickelsulfat $NiSO_4 + 7\,H_2O$, grüne rhombische Prismen, ist isomorph mit den entsprechenden Ferro- u. s. w. Salzen und bildet auch analoge Doppelsalze.

Nickeloxyd Ni_2O_3 verhält sich ebenfalls wie ein Peroxyd; beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt sich Chlor, indem zugleich $NiCl_2$ entsteht.

Nickelkarbonyl $Ni(CO)_4$ entsteht, wenn man über fein verteiltes Nickel bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd leitet. Es

bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 43° siedet und bei — 25° kristallinisch erstarrt. Seine Dämpfe zersetzen sich bei 60° unter Explosion; an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit stark rußender Flamme. Mit Hülfe dieser Verbindung wird Nickel aus nickelarmen Erzen gewonnen.

Nickel bildet auch mit Cyan ein komplexes Ion; wenn Nickelcyanid in einem Überschuß von Cyankalium aufgelöst wird, entsteht die Verbindung K_2NiCy_4; dieselbe wird jedoch schon durch Salzsäure unter Abscheidung von $NiCy_2$ zerlegt.

312. Eine sehr auffallende Eigentümlichkeit zeigen die Sulfide des Kobalts und des Nickels, CoS und NiS.

Aus einer sauren Lösung ihrer Salze werden diese Sulfide durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen; einmal gefällt (durch Schwefelammonium) lösen sie sich jedoch in verdünnten Säuren nicht auf. Diese Erscheinung steht in Widerspruch mit der allgemeinen Regel von **146** (s. auch **73**); denn entweder müssen die Sulfide durch Schwefelwasserstoff aus der schwach sauren Lösung ausfallen, wie CuS, wenn ihr Löslichkeitsprodukt sehr klein ist; oder die gebildeten Sulfide müssen sich in verdünnten Säuren lösen, wie FeS, wenn ihr Löslichkeitsprodukt größer ist. Diese Anomalie ist wahrscheinlich so zu erklären, daß die Sulfide sehr bald nach ihrer Bildung in eine andere Modifikation (vermutlich eine polymere) übergehen. NiS ist sofort nach seinem Entstehen in Schwefelalkalien löslich, einmal in festem Zustande abgeschieden nicht mehr, oder doch nicht mehr in dem Maße. Dies zeigt sich, wenn man zu einer Nickellösung Weinsäure zusetzt und hernach überschüssige Natronlauge; es wird dann kein $Ni(OH)_2$ gefällt. Leitet man in diese Lösung Schwefelwasserstoff, so erhält man eine sehr dunkel gefärbte Lösung, aus der sich NiS nur langsam absetzt. Das gleiche gilt von den Kobaltlösungen, jedoch nur, wenn sie sehr verdünnt sind, da sonst das CoS zu bald in die unlösliche Modifikation übergeht und sich abscheidet.

Platinmetalle.

313. Unter diesem Namen werden die Metalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin zusammengefaßt; sie kommen nur gediegen, vermengt oder verbunden miteinander, vor. Hauptsächlich werden sie im Ural und am Kaukasus, aber auch in Kalifornien, Australien und auf Sumatra gefunden. Am wichtigsten ist das Platin. Die Platinerze enthalten auch noch Eisen, Gold und einige andere Beimengungen.

Man teilt die Platinmetalle in zwei Gruppen ein: die leichten: Ruthenium, Rhodium und Palladium, und die schweren: Osmium, Iridium und Platin. Sie unterscheiden sich durch eine erhebliche Differenz ihrer Atom- und spez. Gewichte:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
	leichte			schwere		
Atomgewicht .	101·7	103·0	106·5	191	193·0	194·8
Spez. Gewicht .	12·26	12·6	11·9	22·4	22·38	21·45

Eine vollkommene Trennung der Platinmetalle voneinander ist äußerst schwierig, einerseits, weil sie in ihren Eigenschaften einander sehr gleichen, anderseits, weil ihr Verhalten, wenn sie zusammen auftreten, sehr verändert sein kann, was auf die Existenz von Verbindungen zwischen ihnen hinweist. So ist z. B. Platin in Königswasser gut löslich, reines Iridium unlöslich; dennoch geht bei der Behandlung eines Gemenges der beiden Metalle mit Königswasser auch Iridium zum Teil in Lösung. Ferner ist die Anwesenheit von Eisen (welches in allen Platinerzen vorkommt) häufig sehr störend. Reine Platinlösungen werden z. B. durch Soda oder Baryumkarbonat nicht gefällt. Ist jedoch Eisen anwesend, so werden mit diesem auch erhebliche Mengen Platin niedergeschlagen. Trotzdem kann man jetzt Platin, Palladium, Rhodium und Iridium käuflich in ausgezeichnet reinem Zustande erhalten.

Platin ist am leichtesten aus den Erzen rein zu gewinnen. Zu diesem Zwecke werden dieselben zunächst mit verdünntem Königswasser behandelt, wodurch hauptsächlich Gold in Lösung gebracht wird. Durch konzentriertes Königswasser werden sodann Platin, Palladium, Iridium und kleine Mengen der andern Platinmetalle gelöst; zurück bleibt das Osmium-Iridium, welches daneben auch von den andern Metallen und wechselnde Mengen Platin enthält. In der Lösung befinden sich die folgenden Verbindungen: $PtCl_4$, $IrCl_4$, Rh_2Cl_6, $PdCl_2$, in sehr geringen Mengen Os und Ru, ebenfalls als Chloride. Wenn man nun diese Lösung mit Natronlauge kocht, geht $IrCl_4$ über in Ir_2Cl_6, während zugleich NaClO entsteht; durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol wird das Natriumhypochlorit zu Chlorid reduziert. Durch NH_4Cl wird dann nur Platin als $(NH_4)_2PtCl_6$ gefällt, welches letztere beim Erhitzen Platin hinterläßt.

Ruthenium

314. ist von stahlgrauer Farbe, hart, sehr spröde und sehr schwer schmelzbar (oberhalb 1800°). Durch Königswasser wird es auch in feinverteiltem Zustande nur äußerst schwer zu Ru_2Cl_6 gelöst, leicht dagegen, wenn es mit Platin legiert ist. Die Verbindung $RuCl_4$ ist nur in Doppelsalzen bekannt. In Pulverform an der Luft oxydiert, liefert das Metall RuO und Ru_2O_3. Ruthenium bildet ferner charakteristische Salze, in denen es als säurebildendes Element fungiert.

Kaliumruthenat K_2RuO_4 entsteht durch Schmelzen von Ru mit KOH und Salpeter. Es kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in schwarzen, grünglänzenden Prismen. In Wasser löst es sich mit dunkeloranger Farbe auf. Es erinnert in seinem Verhalten an das Kaliummanganat; durch verdünnte Säuren wird es nämlich in überruthensaures Kali $KRuO_4$ übergeführt, unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwarzen Oxyds Ru_2O_5 (oder RuO_2?). Es kristallisiert in schwarzen, metallglänzenden Oktaëdern, die sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösen. Eigentümlich ist ferner das Verhalten des Rutheniumtetroxyds RuO_4, welches sich verflüchtigt, wenn Chlor in die konzentrierte Lösung von Kaliumruthenat geleitet wird. Durch Abkühlen kann man es zum Erstarren bringen; es bildet eine goldgelbe Kristallmasse, die bei 25·5° schmilzt. Diesem Oxyd entspricht keine Säure. Man bedient sich desselben, um reines Ruthenium darzustellen.

Osmium.

Dieses Metall ist dem Ruthenium sehr analog; es schmilzt erst bei 2500°. Man kennt die Chloride $OsCl_2$ und $OsCl_4$ sowie die Oxyde OsO, Os_2O_3, OsO_2. Die große Analogie mit dem Ruthenium tritt besonders bei den höchsten Oxyden hervor. So entsteht durch Schmelzen mit Kali und Salpeter osmiumsaures Kali K_2OsO_4, das aus wäßriger Lösung mit $2 H_2O$ in dunkelvioletten Oktaëdern kristallisiert. Die charakteristische Verbindung des Osmiums ist das Tetroxyd OsO_4, welches entsteht, wenn feingepulvertes Osmium an der Luft geglüht wird oder durch Einwirkung von Chlor auf Osmium bei Gegenwart von Wasser. Es besitzt durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und ist sehr giftig. Die wäßrige Lösung von OsO_4 reagiert neutral und wird mit Unrecht Osmiumsäure genannt. Sie wird in der Mikroskopie gebraucht, weil durch organische (d. h. reduzierend wirkende) Stoffe schwarzes Os abgeschieden wird. Es sind keine Salze bekannt, die sich von OsO_4 ableiten. Die Verbindung wird benutzt, um Osmium in reinem Zustande zu erhalten.

Rhodium.

Das Metall hat, wenn es vorher geschmolzen war, das Aussehen von Aluminium und ist ebenso dehnbar wie Silber. Im reinen Zustande wird es technisch aus dem schön kristallisierenden Chloropurpureo-rhodiumchlorid $Rh(NH_3)_5Cl_3$ erhalten (vgl. 317); von Säuren und von Königswasser wird es nicht angegriffen. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in das Oxydul RhO. Es vermag beträchtliche Mengen Wasserstoff zu absorbieren. Das Oxyd Rh_2O_3 liefert Salze mit Säuren. An Chloriden ist nur Rh_2Cl_6 bekannt, welches man durch direkte Synthese als rotbraune Masse erhält; es bildet mit den Alkalichloriden lösliche Doppelsalze.

Iridium.

Dieses sehr schwer schmelzbare Metall wird aus Osmium-Iridium gewonnen, indem man durch Erhitzen im Sauerstoffstrom das Osmium als Tetroxyd verflüchtigt. Es dient, mit Platin legiert, zur Herstellung von Platintiegeln, Schalen, Destillierkesseln für die Schwefelsäurefabrikation u. s. w.; auch ist das Pariser Normalmaß aus einer Legierung von 90% Platin und 10% Iridium hergestellt; durch diesen Zusatz von Iridium wird das Platin noch beständiger gegen chemische Einflüsse. Im reinen Zustande wird Iridium von Königswasser nicht angegriffen.

Iridium bildet zwei Chloride, Ir_2Cl_6 und $IrCl_4$; beide geben Doppelsalze mit den Alkalichloriden, z. B. $Ir_2Cl_6 \cdot 6KCl \cdot 6H_2O$ und $IrCl_4 \cdot 2KCl$; ersteres ist leicht, letzteres sehr schwer in Wasser löslich. $IrCl_4$ stellt eine schwarze Masse dar, die von Wasser mit sehr intensiv roter Farbe gelöst wird. Platinchloridlösung, die iridiumhaltig ist, zeigt daher eine viel dunklere Farbe als reine Platinlösung.

Palladium.

315. Das silberweiße Metall schmilzt bei 1500°, also leichter als Platin. Es wird in fein verteiltem Zustande von kochender konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst. Beim Glühen an der Luft wird es anfangs oxydiert und dadurch glanzlos, bei höherer Temperatur wird die Oberfläche wieder metallisch. Die merkwürdigste Eigenschaft des Metalles ist, daß es beträchtliche Mengen Wasserstoff absorbieren kann. Frisch ausgeglühtes Palladiumblech absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur sein 370faches Volumen Wasserstoff; verwendet man ein Palladiumblech als Kathode bei der elektrolytischen Wasserzersetzung, so vermag es sogar sein 960faches Volumen Wasserstoff aufzunehmen. Es behält hierbei sein metallisches Äußere. Im Vakuum erhitzt, gibt es allen Wasserstoff wieder ab.

Man war früher der Meinung, daß bei dieser Absorption eine Verbindung Pd_2H entstehe. Neuere Untersuchungen (von Bakhuis Roozeboom und Hoitsema), vom Standpunkt der Phasenregel (71) aus unternommen, haben jedoch die Existenz dieser (oder einer andern) Verbindung zweifelhaft gemacht. Im Falle des Entstehens einer Verbindung würde man zwei Stoffe (Pd und H) und drei Phasen (Pd, die betreffende Verbindung und H) haben, welche daher ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht bilden müssen. Verschiedene Fälle sind alsdann noch möglich. Der Zusammenhang zwischen Druck und Gasgehalt bei konstanter Temperatur würde in einem einfachen Falle graphisch in folgender Weise dargestellt werden können. Wenn zuerst das Gas sich in dem Metall einfach auflöst, muß der Druck in regelmäßiger Weise mit dem Gasgehalt steigen, bis bei *a* (Fig. 75) die Verbindung entstanden ist. Dieser Gasdruck muß nun bei steigendem Gehalt an Gas solange konstant bleiben, bis die Metallphase durch Übergang in die Wasserstoffverbindung völlig verschwunden ist. Gesetzt, daß dies bei *b* der Fall wäre, so könnte von da ab sich noch Wasserstoff in der gebildeten Verbindung auflösen, was wiederum zu einem mit dem Gasgehalt zunehmenden Drucke führen muß. Bei *a* und *b* muß eine plötzliche Richtungsänderung der Druckkurve eintreten.

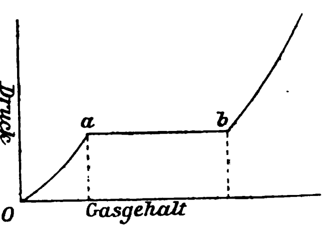


Fig. 75.

Wenn dagegen keine Verbindung entsteht, sondern nur Absorption stattfindet, hat man zwei Stoffe in zwei Phasen (Gas und dessen Lösung), also unvollständiges Gleichgewicht: der Druck wird im allgemeinen mit zunehmendem Gasgehalt steigen müssen und es werden nirgends plötzliche Richtungsänderungen auftreten. Tatsächlich wurde nun beobachtet, daß die Druckkurven für verschiedene Temperaturen (zwischen 0° und 190°) aus drei Teilen bestanden, nämlich aus zwei stark ansteigenden Stücken, verbunden durch ein ganz wenig ansteigendes Mittelstück, welches selbst bei niedrigen Temperaturen nahezu horizontal verläuft; diese Teile gingen jedoch bei allen Temperaturen allmählich ineinander über (die Kurve hat also nicht das Aussehen von Fig. 75).

Diese Resultate sprechen gegen die Annahme einer chemischen Verbindung; sie zeigen das Bild einer fortdauernden Absorption, welche sich jedoch von andern bekannten Erscheinungen dieser Art durch die eigenartige Form der Druckkurve unterscheidet.

Palladiumwasserstoff wirkt stark reduzierend. Chlor und Jod werden durch denselben zu HCl und HJ, Ferri- zu Ferrosalzen reduziert.

Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen, die Oxydulverbindungen PdX_2 und die Oxydverbindungen PdX_4. Von der ersten Reihe ist das Jodür PdJ_2 charakteristisch, das aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Jodkalium als schwarze unlösliche Masse gefällt wird. Man bedient sich dieser Reaktion zuweilen, um das Jod von den andern Halogenen zu trennen, da deren Palladiumverbindungen leicht löslich sind. — Palladiumchlorid $PdCl_4$ entsteht durch Auflösen des Metalles in Königswasser. Es bildet mit KCl oder NH_4Cl die schwerlöslichen Doppelsalze K_2PdCl_6 und $(NH_4)_2PdCl_6$. Beim Verdampfen seiner Lösung dissoziiert $PdCl_4$ in Chlorür und Chlor.

Platin.

316. Platin bildet den Hauptbestandteil der Platinerzmetalle und wird rein nach dem in **313** angegebenen Verfahren gewonnen. Es schmilzt bei ca. 1770°, ist äußerst dehn- und ziehbar und läßt sich zu sehr feinem Draht ausziehen sowie zu sehr dünnem Blech walzen. Da es bei Rotglühhitze weich wird, ist es auch schmiedbar. In Legierung mit einigen Prozent Iridium findet es mannigfache Verwendung. Es absorbiert — besonders in feinverteiltem Zustande — Sauerstoff, eine Eigenschaft, auf welche man die Erscheinung zurückführt, daß zahlreiche Oxydationsprozesse bei Gegenwart von Platin besonders leicht verlaufen. Wenn es aus seinen Lösungen durch Reduktionsmittel abgeschieden wird, erhält man es häufig als äußerst feines sammetschwarzes Pulver, das Platinschwarz. Beim Erhitzen von $(NH_4)_2PtCl_6$ hinterbleibt das Metall als poröse Masse: Platinschwamm. Bei Rotglühhitze geht durch eine Platinwand Wasserstoff hindurch, während andere Gase zurückgehalten werden. Wahrscheinlich beruht dies auf der Bildung einer Verbindung oder auf der Löslichkeit des Wasserstoffes in Platin. Verschiedene Stoffe greifen das Platin bei höherer Temperatur an; so die Hydroxyde, Cyanide, Sulfide der Alkalimetalle; diese dürfen daher in Platingefäßen nicht geschmolzen werden, ebensowenig Blei und andere Schwermetalle, weil diese leicht schmelzende Legierungen mit dem Platin eingehen.

Das Platin bildet Verbindungen vom Typus PtX_2, Oxydul-, und PtX_4, Oxydverbindungen. Die bekannteste Verbindung des Platins ist die Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6, welche man durch Auflösen von Platin in Königswasser erhält. Durch Ver-

dampfen der Lösung erhält man die Säure in der Form von großen, rotbraunen, sehr hygroskopischen Prismen. In ihrer wäßrigen Lösung befindet sich das Anion $PtCl_6''$, da bei der Elektrolyse das Platin an der **Anode** abgeschieden wird (wenn sich Ionen des Metalles selbst in dieser Lösung befinden, so werden sie stets an der Kathode abgeschieden); Silbernitrat fällt aus der Lösung nicht AgCl aus, wie es der Fall sein müßte, wenn freie Chlor-Ionen in der Flüssigkeit wären, sondern die Verbindung Ag_2PtCl_6. Sehr charakteristisch für die Platinchlorwasserstoffsäure sind das K- und NH_4-Salz, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich sind und beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in schönen, kleinen goldgelben Oktaëdern hinterbleiben. Man bedient sich dieses Kaliumsalzes häufig, um bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium das Kalium quantitativ zu bestimmen, da Na_2PtCl_6 leicht löslich ist, auch in Alkohol.

Von den übrigen Verbindungen des Platins mögen noch folgende angeführt werden. Versetzt man eine Lösung von H_2PtCl_6 mit NaOH und danach mit Essigsäure, so fällt $Pt(OH)_4$ **Platinhydroxyd** nieder, welches sowohl von starken Säuren wie von Alkalien gelöst wird. Man muß ihm deshalb neben basischen auch saure Eigenschaften zuschreiben (**Platinsäure**). Die Salze dieser Säure entstehen außerdem, wenn Platin mit Alkali geschmolzen wird. — **Platinchlorür** $PtCl_2$ entsteht durch Erhitzen von H_2PtCl_6 auf 200° und in kleiner Menge bereits, wenn die Lösung der H_2PtCl_6 stark konzentriert wird. Es bildet ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit den Chloriden der Alkalimetalle gibt es leicht lösliche Doppelsalze wie $PtCl_2 \cdot 2NaCl$. — Vom Platin kennt man ferner **Doppelcyanide** mit vielen Metallen, so z. B. $K_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$, $BaPtCy_4 \cdot 4H_2O$ u. s. w. Letzteres ist dadurch mehr allgemein bekannt geworden, daß es die Röntgenstrahlen sichtbar macht. Für alle diese Doppelsalze sind ihre schöne Farbe und ihr starker Dichroismus charakteristisch.

Bredig hat, indem er zwischen Platindrähten unter destilliertem Wasser einen elektrischen Lichtbogen herstellte, eine so feine Zerstäubung des Platins bewirkt, daß die Metallteilchen durch ein Filter gehen und die Flüssigkeit auch unter den besten Mikroskopen keine heterogenen Teilchen erkennen läßt. Solch eine Platinflüssigkeit hat eine tiefschwarze Farbe und besitzt eminent hohe katalytische Wirkung, welche in vielerlei Hinsicht mit der Wirkung organischer Fermente Ähnlichkeit hat. Dies geht erstens daraus hervor, daß äußerst geringe Quantitäten noch katalytisch wirken — 1 g-Atom Platin in 70 Millionen Liter Wasser beschleunigte z. B. die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd sehr wesentlich — zweitens daraus, daß die Platinflüssigkeit, wie die organischen Fermentlösungen, langsam von selbst, rascher bei gewissen Zusätzen

und beim Erwärmen ihre katalytische Wirksamkeit ändert. Ganz besonders auffallend ist aber diese Analogie bezüglich der Eigenschaft, durch geringe Spuren gewisser Gifte inaktiviert zu werden: 10^{-6} Mol HCN im Liter wirkten bereits wesentlich verzögernd und sehr stark auch Sublimat.

Ammoniakverbindungen der Metalle der achten Gruppe.

317. Die Elemente der achten Gruppe und unter diesen vornehmlich Kobalt und Platin, neben einigen Elementen aus andern Gruppen wie Cu, Cr u. a., besitzen die Fähigkeit, „Metallammoniakverbindungen" zu bilden. Diese Körper haben empirisch die Zusammensetzung von Salzen, an welche ein oder mehrere Moleküle Ammoniak addiert sind. Solche Verbindungen des Kobalts entstehen, wenn man der Lösung seines Bromids, Chlorids, Nitrats u. s. w. Ammoniak zusetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist. Eine derartige Lösung nimmt Sauerstoff aus der Luft auf; setzt man nach einiger Zeit dieselbe Säure zu, an welche das Metall in dem Kobaltosalz gebunden war, so fällt ein ziegelrotes kristallinisches Pulver nieder von der Zusammensetzung $Co_2Cl_6(NH_3)_{10}2H_2O$ oder $Co_2(NO_3)_6(NH_3)_{10}2H_2O$ u. a. Diese Verbindungen heißen Roseokobaltsalze (-chlorid, -nitrat). Aus ihnen entstehen die Purpureokobaltsalze, wenn man ihre Lösung mit Säuren gelinde erwärmt. Letztere haben die Zusammensetzung $Co_2X_6(NH_3)_{10}$ (wo $X = Cl$, Br, NO_3 u. s. w.) und zeigen violette oder Purpurfarbe. — Eine andere Klasse von Verbindungen sind die Luteokobaltsalze; Luteokobaltchlorid $Co_2Cl_6(NH_3)_{12}$ z. B. wird erhalten, wenn man zu der ammoniakalischen Kobaltchloridlösung Chlorammonium und ein Oxydationsmittel (Brom) gibt. Es kristallisiert in gelbroten Prismen, die sich in kaltem Wasser langsam auflösen. — Man kennt ferner noch Verbindungen, welche von den vorhergehenden sich so ableiten, daß NO_2-Gruppen an Stelle von Chlor u. s. w. getreten sind, z. B. $Co_2Cl_2(NO_2)_4(NH_3)_8$ Croceokobaltchlorid; $Co_2Cl_4(NO_2)_2(NH_3)_{10}$ Xanthokobaltchlorid; $Co_2Cl_2(NO_2)_4(NH_3)_{10}$ Flavokobaltchlorid. Sie werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ammoniakalische Kobaltlösungen gewonnen.

Vom Platin leiten sich ebenfalls zahlreiche Gruppen von Metallammoniakverbindungen ab. Beispielsweise: Wenn man kalte salzsaure Platinchlorürlösung mit Ammoniak versetzt, entsteht ein grüner Niederschlag; kocht man nun auf, so entsteht eine unlösliche Verbindung $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ Platodiammoniumchlorid (grünes Salz von Magnus), und in der Lösung befindet sich eine andere, das Platosemidiammoniumchlorid $PtCl_2(NH_3)_2$; von beiden kennt man auch Salze, in welchen Brom, Jod, NO_2 an Stelle von Chlor u. s. w. steht. Durch Erhitzen von Platodiammoniumchlorid auf 220°—270° entsteht Platosammoniumchlorid $PtCl_2(NH_3)_2$; es ist gelb, kristallinisch und in Wasser schwer löslich. Durch Oxydation (z. B. mittels Chlor) geht dieses



letztere in Platinammoniumchlorid $Pt(NH_3)_2Cl_4$ über; ebenso entsteht aus Platodiammoniumchlorid das Platindiammoniumchlorid $Pt(NH_3)_4Cl_4$ u. s. w. Sehr viele dieser Metallammoniakverbindungen wurden von Jörgensen entdeckt.

Im Jahre 1893 hat Werner zahlreiche Verbindungen dieser Art unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu betrachten gelehrt; und da seine Anschauungen von allgemeiner Bedeutung für die anorganische Chemie sind, möge am Schluß dieses Buches etwas näher auf sie eingegangen werden.

Er teilt die in Rede stehenden Verbindungen in zwei Klassen ein. Die erste umfaßt diejenigen Verbindungen, welche auf ein Metallatom sechs NH_3-Moleküle enthalten oder sich von solchen nach bestimmten Regeln ableiten lassen.

Die Verbindungen der zweiten Klasse enthalten auf ein Metallatom vier NH_3-Moleküle oder lassen sich von derartigen Verbindungen wiederum auf bestimmte Weise ableiten. Als Beispiele können dienen:

$Co(NH_3)_6Cl_3$	$Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$
Luteokobaltchlorid	Kupferammoniaknitrat

Nach der Wertigkeit des Metallatoms kann man diese Klassen in verschiedene Abteilungen zerlegen, die erste z. B. so:

$Pt(NH_3)_6Cl_4$;	$Co(NH_3)_6Cl_3$;	$Ni(NH_3)_6Cl_2$
Pt vierwertig	Co dreiwertig	Ni zweiwertig

Aus den Verbindungen, die den Komplex $M(NH_3)_6$ enthalten (M = Metallatom), können — durch Ersatz von NH_3-Molekülen — analoge Verbindungen abgeleitet werden. Die Gesamtzahl solcher mit dem Metallsalz verbundener Moleküle bleibt jedoch sechs. Vornehmlich kann H_2O an die Stelle von NH_3 treten.

Als Beispiele einer solchen Substitution können angeführt werden:

$Cr(NH_3)_6Cl_3$; $Cr(NH_3)_5(H_2O)Cl_3$; $Ni(NH_3)_3(H_2O)_3SO_3$.

Von den soeben besprochenen Verbindungen, also solchen, in denen ein Komplex MA_6 zugegen ist, wo A sowohl Ammoniak wie Wasser oder ein anderes Molekül sein kann, werden durch Austritt von Molekülen A andere abgeleitet, z. B.:

$Co(NH_3)_6X_3$;	$Co(NH_3)_5X_3$;	$Co(NH_3)_4X_3$;	$Co(NH_3)_3X_3$
Luteosalze	Purpureosalze	Praseosalze	Hexaminsalze

Für die Verbindungen der zweiten Klasse gilt dasselbe; NH_3 kann durch verschiedene andere Moleküle substituiert werden; und unter Verlust von NH_3 gehen auch die Verbindungen $M(NH_3)_4X_2$ in ammoniakärmere über, welche zu jenen in bestimmter Beziehung stehen, z. B.:

$Pt(NH_3)_4Cl_2$;	$Pt(NH_3)_3Cl_2$;	$Pt(NH_3)_2Cl_2$
Platodiamminchlorid	Platomonodiamminchlorid	Platosamminchlorid

Diese beiden großen Klassen von Metallammoniaksalzen umfassen alle bekannten Verbindungen dieser Art, ihre Systematik ist daher einfach.

318. Der eben besprochene Ammoniakaustritt geht nun mit einer bedeutenden Veränderung im Bau dieser komplexen Verbindungen einher. Wählen wir, um dies zu verdeutlichen, die Luteochloride als Beispiel. Ihre wäßrige Lösung ist stark ionisiert, wie das beträchtliche elektrische Leitvermögen zeigt. Als Ionen muß man darin annehmen $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ und 3 Cl'; denn einerseits kann das gesamte Chlor durch Silberlösung direkt gefällt werden und demzufolge sind alle drei Chloratome als Ionen zugegen, anderseits zeigt die

Lösung weder die gewöhnlichen Reaktionen auf Kobalt noch die auf Ammoniak. Geht jedoch ein Luteosalz durch Verlust von 1 NH_3 in ein Purpureosalz über, so verliert dabei zugleich eines der Halogenatome die Fähigkeit als Ion aufzutreten, was daraus hervorgeht, daß aus der Lösung der Purpureochloride nur zwei Chloratome durch Silbernitrat direkt gefällt werden; auch hat das elektrische Leitvermögen erheblich abgenommen. Das gleiche wiederholt sich beim Übergang von Purpureochlorid in Praseochlorid, von welchem letzteren auf dieselbe Weise gezeigt werden kann, daß in seiner wäßrigen Lösung nur noch ein Chloratom als Ion zugegen ist. Bei den Hexaminsalzen endlich ist alle Ionisation verschwunden; es ergab sich z. B., daß die Lösung des Hexaminkobaltnitrits $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ kein nennenswertes Leitvermögen mehr besitzt.

Man muß deshalb annehmen, daß in der Lösung der Luteosalze das dreiwertige Ion $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$ neben drei Anionen vorkommt — in den Purpureosalzen das zweiwertige Ion $\left[Co{(NH_3)_5 \atop X}\right]^{\cdot\cdot}$ neben zwei Anionen — in den Praseosalzen das einwertige Ion $\left[Co{(NH_3)_4 \atop X_2}\right]^{\cdot}$ neben einem Anion, während in den Hexaminverbindungen der Komplex $\left[Co{(NH_3)_3 \atop X_3}\right]$ nicht ionisierbar, mit andern Worten neutral (nullwertig) ist. Vollkommen dem analog ist auch das Verhalten der Verbindungen der zweiten Klasse bei successivem Verlust von NH_3-Molekülen. Merkwürdig ist hierbei besonders, daß die Anzahl der Gruppen und Elemente, welche in dem komplexen Ion neben dem Metall vorhanden sind, in der ersten Klasse stets sechs, in der zweiten stets vier bleibt. WERNER nimmt an, daß dieselben direkt mit dem Metall verbunden sind, während die ionisierbaren Halogenatome oder negativen Gruppen indirekt durch Ammoniak mit dem Metallatom in Verbindung stehen.

319. Nicht weniger bemerkenswert ist, was eintritt, wenn die Substitution von Ammoniak durch negative Gruppen oder Elemente noch weiter fortgesetzt wird. Der neutral gewordene Komplex $\left[Co{(NH_3)_3 \atop X_3}\right]$ geht dann in ein negatives Ion über. Man hat z. B. die Reihe:

$\left[Co(NH_3)_6\right]^{\cdots} X_3$; Luteosalz

$\left[Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right]^{\cdot\cdot} X_2$; Xanthosalz

$\left[Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right]^{\cdot} X$; Croceosalz

$\left[Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}\right]^{0}$; Hexaminkobaltnitrit

$\left[Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_3}\right]' K$ Tetraminkobaltkaliumnitrit

Als Schlußstück dieser Reihe muß das in **310** aufgeführte Kobaltkaliumnitrit aufgefaßt werden:

$$[Co(NO_2)_6]''' K_3.$$

Die Anzahl von Verbindungen, welche einen gleichartigen Komplex MX_6 als dreiwertiges Ion enthalten, ist sehr groß. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß das rote Blutlaugensalz K_3FeCy_6 und die analogen Cyanide des Kobalts, Iridiums, Rhodiums u. a. hierher gehören.

In den andern Abteilungen, in welchen das Metall vierwertig ist (bei Pt), oder zweiwertig (Ni), hat man genau Entsprechendes. Beim Verlust von NH_3 tritt für jedes Molekül eines der negativen Atome oder Gruppen in das komplexe Kation, welches dadurch immer weniger positiv wird und schließlich in ein Anion übergeht. Auch hier lassen sich zahlreiche Verbindungen einordnen,

deren Zusammensetzung früher an keine Regel gebunden zu sein schien. Aus $[Pt(NH_3)_6]X_4$ entstehen die indifferenten Platinamine $\left[Pt^{(NH_3)_2}_{X_4}\right]$, während Ersatz der zwei letzten NH_3-Gruppen durch Halogen zu dem zweiwertigen Anion $(PtX_6)''$ führt, welches im Kaliumplatinchlorid u. a. angenommen werden muß (316). Hieran schließen sich weiter analoge Verbindungen des Zinns wie $(NH_4)_2(SnCl_6)$ Pinksalz an, ferner der Siliciumfluorwasserstoff $H_2(SiFl_6)$ und seine Salze u. a. m.

Durch analoge Substitution von Ammoniak in $[M(NH_3)_6]X_2$, in der dritten Unterabteilung (s. oben) gelangt man aufs neue zu einer Anzahl bekannter Verbindungen. Völliger Ersatz von NH_3 durch negative Gruppen oder Atome muß hier zu einem vierwertigen Anion führen, wie die Erfahrung auch lehrt; einen solchen Fall stellt das gelbe Blutlaugensalz $[FeCy_6]K_4$ und dessen Analoga dar.

Zahlreiche Metallammoniakverbindungen und „Doppelsalze" werden so unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt gebracht, dem die Annahme zu Grunde liegt, daß die genannten Metalle die Eigenschaft besitzen, mit sechs Molekülen (NH_3, H_2O etc.) oder Atomen komplexe Ionen zu bilden.

Diese Hypothese führt noch zu verschiedenen andren Folgerungen, auf welche hier jedoch nicht eingegangen werden kann.

Register.

Die Zahlen bezeichnen Seiten.

Berichtigung.

In der Überschrift zu 24 S. 31 muß es „Berechnungen“ statt Beobachtungen heißen.

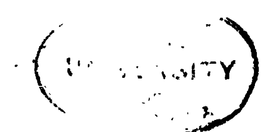


Tabelle der Atomgewichte.

O = 16·00.

Atom	Zeichen	Atom-gewicht	Atom	Zeichen	Atom-gewicht
Aluminium .	Al	27·1	Nickel . .	Ni	58·7
Antimon .	Sb	120·2	Niobium . .	Nb	94
Argon . .	A	39·9	Osmium . .	Os	191
Arsen . . .	As	75·0	Palladium .	Pd	106·5
Baryum . .	Ba	137·4	Phosphor .	P	31·0
Beryllium .	Be	9·1	Platin . .	Pt	194·8
Blei . . .	Pb	206·9	Praseodym .	Pr	140·5
Bor . . .	B	11	Quecksilber.	Hg	200·0
Brom . . .	Br	79·96	Radium . .	Ra	225
Cadmium .	Cd	112·4	Rhodium .	Rh	103·0
Cäsium . .	Cs	133	Rubidium .	Rb	85·4
Calcium . .	Ca	40·1	Ruthenium .	Ru	101·7
Cer . . .	Ce	140	Samarium .	Sa	150
Chlor . . .	Cl	35·45	Sauerstoff .	O	16·00
Chrom . .	Cr	52·1	Scandium .	Sc	44·1
Eisen . . .	Fe	55·9	Schwefel .	S	32·06
Erbium . .	Er	166	Selen . . .	Se	79·2
Fluor . . .	Fl	19	Silber . .	Ag	107·93
Gadolinium.	Gd	156	Silicium . .	Si	28·4
Gallium . .	Ga	70	Stickstoff .	N	14·04
Germanium.	Ge	72·5	Strontium .	Sr	87·6
Gold . . .	Au	197·2	Tantal . .	Ta	183
Helium . .	He	4	Tellur . .	Te	127·6
Indium . .	In	114	Terbium . .	Tb	160
Jod . . .	J	126·85	Thallium .	Tl	204·1
Iridium . .	Ir	193·0	Thorium . .	Th	232·5
Kalium . .	K	39·15	Thulium . .	Tu	171
Kobalt . .	Co	59·0	Titan . . .	Ti	48·1
Kohlenstoff.	C	12·00	Uran . . .	U	238·5
Krypton . .	Kr	81·8	Vanadin . .	V	51·2
Kupfer . .	Cu	63·6	Wasserstoff.	H	1·008
Lanthan . .	La	138·9	Wismut . .	Bi	208·5
Lithium . .	Li	7·03	Wolfram .	W	184·0
Magnesium .	Mg	24·36	Xenon . .	X	128
Mangan . .	Mn	55·0	Ytterbium .	Yb	173·0
Molybdän .	Mo	96·0	Yttrium . .	Y	89·0
Natrium . .	Na	23·05	Zink . . .	Zn	65·4
Neodym . .	Nd	143·6	Zinn . . .	Sn	119·0
Neon . . .	Ne	20	Zirkonium .	Zr	90·6

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

GRUNDRISS DER TOXIKOLOGIE

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER KLINISCHEN THERAPIE.

Von

Dr. Heinrich Kionka,

a. o. Professor der Pharmakologie an der Universität Jena.

Mit einer Spektr... l.

gr. 8. 1901. geh. 11 *M*, ... Ganzleinen 12 *M*.

ELEKT... EMIE.

Ihre Gesch... und Lehre.

D... wald,

o. ö. ... niversität Leipzig.

Mit ... er Originalfiguren.

... g. geb. 30 *M*.

E... stellt hat, die wissenschaftlichen Anfä... und Volta ... ihrem Zusammenh... und die Entwickelung derselben bis ... auf die Beachtung weitester Kreise An... s, wenn es von einem so hervorragenden ... ziehender Form dargeboten wird.

VORLESUNGEN

ÜBER

THERMODYNAMIK

von

Dr. Max Planck,

o. ö. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin.

Mit fünf Figuren im Text.

gr. 8. 1897. kart. in Ganzleinen 7 *M* 50 *Pf*.

DIE FUNDAMENTALEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN

DER

KRYSTALLE

IN

ELEMENTARER DARSTELLUNG

von

Dr. Woldemar Voigt,

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Mit 52 Figuren im Text.

8. 1898. geh. 5 *M*.

